

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**JULIANE RIZZI**

**COMPOSTOS ORGANOCLORADOS EM OSTRAS (*CRASSOSTREA*  
*RHIZOPHORAE*) DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ – PR**

**PONTAL DO PARANÁ  
2007**

**JULIANE RIZZI**

**Compostos Organoclorados em ostras (*Crassostrea rhizophorae*) do  
Complexo Estuarino de Paranaguá – PR.**

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I, como requisito parcial à conclusão do Curso de Graduação em Oceanografia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eunice da Costa Machado

**PONTAL DO PARANÁ  
2007**

***Dedico este trabalho aos meus pais,  
à minha família,  
meu porto seguro!***

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço com enorme carinho à minha orientadora Prof. Dra. Eunice da Costa Machado pela oportunidade e apoio concedido, desde quando este estudo era apenas uma idéia até os momentos de sua execução. Pelos conselhos fundamentais, que contribuíram e muito para a minha formação como pessoa e oceanógrafa. Sei que fez tudo o que esteve em seu alcance e agradeço por isso!

Aos membros da banca avaliadora Prof. Dr. Kleber Campos Miranda Filho e Prof. Dr. César de Castro Martins, pelas correções e sugestões necessárias para a melhoria na qualidade deste.

Aos meus pais e irmãos, família querida, por acreditarem em mim e nos meus sonhos e por batalharem para financiá-los.

Aos membros do Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática da FURG, Gabriela, Renato, Melissa e Bianca pela acolhida e pelos necessários ensinamentos analíticos.

Aos amigos membros do Laboratório de Biogeoquímica Marinha – CEM/UFPR, pelas horas de discussão científica, cafezinhos e outras de fundamental importância.

À minha companheira de estágios e eterna amiga Liziane, pelos momentos de descontração, “piração”, “desesperos”, questionamentos e discussão dos resultados. Pelos conselhos e reflexões infundáveis sobre a vida e as intrigantes atitudes do ser humano.

Às minhas queridas companheiras de casa, Tami e Má, e claro, aos anexos, Alexandre e Paula, e aos bichos, Neko, Parafina e Kirra, pela parceria e por terem transformado nossa casa em um perfeito e aconchegante lar durante esses anos de convivência.

Ao Junior, pelo companheirismo durante todos esses anos e pelo apoio de sempre.

Aos meus amigos, que, em conversas descomprometidas, muita força me deram, pela preocupação e conselhos: Lua, Rick, Gabi, Léo, Marcelo, Dê, Tiago.

A todos os amigos da turma “Oceano 2003”, pela inesquecível vivência e aprendizado durante a nossa formação. Por todos os momentos que transformaram Pontal do Sul o melhor lugar de se viver!

Ao Ser superior, por todo dia, durante esses anos, me proporcionar o convívio com a natureza em sua mais linda forma e a presença do MAR diariamente em minha vida.

Ao mar, minha inspiração e fonte de energia.

*"É melhor tentar e falhar,  
que preocupar-se e ver a vida passar;  
é melhor tentar, ainda que em vão,  
que sentar-se fazendo nada até o final.  
Eu prefiro na chuva caminhar,  
que em dias tristes em casa me esconder.  
Prefiro ser feliz, embora louco,  
que em conformidade viver ..."*

Martin Luther King

## RESUMO

Compostos organoclorados são substâncias sintetizadas pelo homem com função industrial e pesticida. Sua alta capacidade de persistir no ambiente faz com que esses compostos sejam classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e considerados altamente impactantes para os ecossistemas, mesmo em baixas concentrações. Dentre os POPs, 12 são considerados prioritários: DDTs, PCBs, HCHs, clordano, heptacloro, toxafeno, Mirex, Dieldrin, Endrin, Aldrin, dioxinas e furanos. O uso incontrolado dos compostos organoclorados, práticas de disposição passadas (legais e ilegais) e liberação acidental foram e continuam sendo as principais fontes dessas substâncias para o ambiente. Devido à ciclagem das águas, a maior parte dos resíduos de POPs liberados para o ambiente acabam por atingir os oceanos. No ambiente marinho, o sedimento constitui um importante reservatório de contaminantes, desse modo, em locais onde ocorrem dragagens, a fração biodisponível tende a aumentar devido à perturbação na coluna sedimentar. Os organismos tendem a bioacumular e biomagnificar esses compostos sintéticos. Moluscos bivalves, como ostras e mexilhões, são os mais indicados para estudos de biomonitoramento por serem organismos sésseis e filtradores, possuírem propriedades biológicas e fisiológicas já conhecidas e ampla distribuição geográfica, além de servirem como alimento para o homem. O objetivo desse estudo foi investigar em escala espacial a presença de organoclorados em ostras da espécie *Crassostrea rhizophorae* no Complexo Estuarino de Paranaguá, para isso, sete pontos foram escolhidos ao longo das Baías de Paranaguá e Laranjeiras. Bifenilas policloradas (PCBs) e pesticidas organoclorados DDTs (DDT, DDD e DDE), HCHs, CHLs ( $\alpha$ -clordano,  $\gamma$ -clordano, heptacloro, heptacloro epóxido), Endosulfan (I, II e endosulfan sulfato), Drins (aldrin, dieldrin, endrin) foram identificados e quantificados nos indivíduos coletados. A predominância entre os compostos segue a seguinte ordem: PCBs>DDTs>HCHs>Drins>CHLs>

Endosulfan. A concentração de PCBs variou entre 3,30 e 77,3 ng.g<sup>-1</sup>(peso úmido), sendo os maiores valores encontrados nas ostras coletadas próximas à desembocadura sul da Baía de Paranaguá. Dentre os pesticidas organoclorados, os DDTs e HCHs foram os mais representativos, com concentrações variando entre 1,03-23,40 e <0,01-13,27 ng.g<sup>-1</sup>(peso úmido), respectivamente, enquanto os Drins apresentaram valores entre <0,01 e 5,09 ng.g<sup>-1</sup>(peso úmido). A maior ocorrência de organoclorados situa-se no eixo leste-oeste do CEP, nas proximidades da cidade de Paranaguá. As ostras do CEP não apresentaram concentrações elevadas, porém os valores aproximam-se dos registrados em ambientes com maior desenvolvimento, o que causa preocupação e enseja a necessidade de investigação das fontes de poluição.

Palavras-chave: compostos organoclorados. *Crassostrea rhizophorae*. CEP.

## ABSTRACT

Organochlorine compounds are synthesized by man to industrial and pesticide use. Its high capacity to persist in the environment means that these compounds are classified as Persistent Organic Pollutants (POPs) and considered highly impact on ecosystems, even at low concentrations. Among the POPs, 12 are considered priority: DDTs, PCBs, HCHs, chlordane, heptachlor, toxaphene, Mirex, Dieldrin, Endrin, Aldrin, dioxins and furans. The uncontrolled use of organochlorine compounds, past disposal practices of (legal and illegal) and accidental release were and remain the main sources of such substances to the environment. Due to the cycling of water, most of POPs wastes released into the environment eventually reach the oceans. In the marine environment, the sediment is an important reservoir of contaminants thus occur in areas where dredging, the bioavailable fraction tends to increase due to the disruption in the sedimentary column. The tendency is the bioaccumulation and biomagnification of these synthetic compounds in bodies. Bivalve shellfish such as oysters and mussels, are the most suitable for biomonitoring studies because they are filter-feeders, biological and physiological properties have already known and broad geographical distribution, in addition to serving as food for humans. The aim of this study was to investigate the spatial scale presence of organochlorine oysters in the species *Crassostrea rhizophorae* in Estuarine Complex of Paranaguá, so, seven points were chosen along the Paranaguá Bay and Laranjeiras Bay. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides DDTs (DDT, DDD and DDE), HCHs, CHLs ( $\alpha$  - chlordane,  $\gamma$  - chlordane, heptachlor, heptachlor epoxide), Endosulfan (I, II and endosulfan sulfate), Drins (aldrin, dieldrin, endrin) were identified and quantified in subjects collected. The predominance of the compound follows the following order: PCBs > DDTs > HCHs > Drins > CHLs > Endosulfan. The concentration of PCBs ranged between 3.30 and 77.3 ng.g<sup>-1</sup> (weight humid), with the highest values found in oysters collected close to the desembocadura southern Bay of Paranaguá. Among the organochlorine pesticides, the DDTs and HCHs were the most representative, with concentrations ranging from 1,03-23,40 and <0,01-13,27 ng.g<sup>-1</sup> (weight humid), respectively, while Drins submitted values between <0.01 and 5.09 ng.g<sup>-1</sup> (weight moist). The highest occurrence of organochlorine is on the east-west axis of the CEP, in the vicinity of the city of Paranaguá. The oysters of the CEP did not show high concentrations, but the figures move closer to the recorded in environments with more development, which cause concern and the needed to investigate the sources of pollution.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura molecular das PCBs onde $x+y \leq 10$ .....	14
FIGURA 2 - Estrutura molecular do p,p'-DDT .....	17
FIGURA 3 - Estrutura molecular de um HCH (WARE & WHITACRE, 2004). ....	19
FIGURA 4 - Estrutura molecular dos compostos, Aldrin, Dieldrin e Endrin .....	20
FIGURA 5 - Estrutura molecular dos compostos, Clordano, Heptacloro e Heptacloro epóxido.....	21
FIGURA 6 - Imagem da área de estudo.....	31
FIGURA 7 - Mapa da área de estudos com os pontos de coleta. ....	34
FIGURA 8 - Fluxograma com a metodologia analítica .....	38
FIGURA 9 - Distribuição de PCBs em ostras do CEP .....	43
FIGURA 10 - Comparação da média dos congêneres de PCBs .....	44
FIGURA 11 - Porcentagem do grau de cloração no somatório dos PCBs .....	45
FIGURA 12 – Distribuição de pesticidas organoclorados em ostras do CEP .....	51
FIGURA 13 – Proporção entre os metabólitos dos DDTs .....	52
FIGURA 14 – Razão PCBs/DDTs em todos os pontos amostrados .....	54
FIGURA 15 – Proporção entre isômeros de HCHs .....	56
FIGURA 16 – Proporção entre as concentrações de clordanos no CEP. ....	57
FIGURA 17 – Proporção entre os “drins” nos pontos do CEP.....	59



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Descrição dos pontos de coleta.....	35
TABELA 2 - Valores de recuperação dos padrões <i>surrogates</i> .....	37
TABELA 3 - Concentração de PCBs em ostras do CEP ( $\text{ng.g}^{-1}$ peso úmido) .....	42
TABELA 4 - Concentração de PCBs em ostras do CEP ( $\text{ng.g}^{-1}$ peso lipídico).....	45
TABELA 5 - Limites críticos estabelecidos pelos órgãos internacionais .....	47
TABELA 6 - PCBs em bivalves (mexilhões e ostras) de outras regiões. ( $\text{ng.g}^{-1}$ peso úmido) .....	48
TABELA 7 - Organoclorados em bivalves da costa norte-americana. ( $\text{ng.g}^{-1}$ peso úmido) .....	49
TABELA 8 - Concentração de pesticidas organoclorados em ostras do CEP ( $\text{ng.g}^{-1}$ peso úmido).....	50
TABELA 9 - Pesticidas organoclorados em bivalves de outras regiões ( $\text{ng.g}^{-1}$ peso úmido) .....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS

CEP: Complexo Estuarino de Paranaguá

<LQ: abaixo do limite de quantificação

CHLs: Clordanas - somatório do  $\alpha$ -clordano,  $\gamma$ -clordano, heptacloro e heptacloro epóxido.

DDD: Dicloro-difenil-dicloroetano

DDE: Dicloro-difenil-etano

DDT: Dicloro-difenil-tricloroetano

DDTs: somatório de DDD, DDE e DDT

Drins: somatório de aldrin, dieldrin, endrin, endrin aldeído e endrin cetona

HCH: Hexaclorociclohexano

HCHs: Somatório de  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH

PCB: Bifenila policlorada

PCBs: Somatório dos congêneres de PCB

POPs: Poluentes Orgânicos Persistentes

UNEP: United Nations Environment Programme (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente)

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	12
1.1 COMPOSTOS ORGANOCLORADOS	13
1.1.2 Bifenilas Policloradas (PCBs)	13
1.1.2.1 Histórico da produção	14
1.1.2.2 Propriedades físico-químicas	14
1.1.2.3 Usos e aplicações	15
1.1.3 Pesticidas Clorados	16
1.1.3.1 DDTs	16
1.1.3.2 HCHs	18
1.1.3.3 Ciclodienos	19
1.1.3.4 Endosulfan	21
1.2 LEGISLAÇÃO	21
1.3 PROCESSOS DE DISTRIBUIÇÃO E TRANSPORTE	23
1.4 CONTAMINAÇÃO EM ORGANISMOS MARINHOS	24
1.5 ORGANISMOS BIOINDICADORES	27
1.5.1 <i>Crassostrea rhizophorae</i>	28
1.6 JUSTIFICATIVA	29
<b>2 OBJETIVOS</b>	30
<b>3 ÁREA DE ESTUDO</b>	31
3.1 CARACTERIZAÇÃO	31
3.2 HISTÓRICO DE USO	32
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	34
4.1 PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM	34
4.2 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	35
4.2.1 Limpeza do Material	36
4.2.2 Solventes e Reagentes	36
4.2.3 Controle de Qualidade Analítica	36
4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA	38
4.3.1 Extração e concentração	38
4.3.2 Purificação e fracionamento	39
4.3.3 Análise Cromatográfica (CG/DCE)	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	41
5.1 BIFENILAS POLICLORADAS (PCBS)	41
5.2 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	49
5.2.1 DDT e seus Metabólitos	51
5.2.2 HCHs	55
5.2.3 Clordanas (CHLs)	56
5.2.4 Aldrin, Dieldrin e Endrin	58
5.2.5 Endosulfan	59
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	60
6.1 ACUMULAÇÃO EM OSTRAS	60
6.2 NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO NO CEP	61
6.2.1 Estudos em Ostras	63
6.3 QUALIDADE DOS RESULTADOS	63
6.4 RECOMENDAÇÕES	64
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	67

APÊNDICE 1 - CROMATOGRAMAS .....	74
APÊNDICE 2 – ESTIMATIVA EM PESO SECO.....	82
APÊNDICE 3 – DADOS DAS OSTRAS .....	85

## 1 INTRODUÇÃO

Os estuários são ecossistemas de transição entre os habitats de água doce e marinho, definidos como corpos aquosos litorâneos de circulação mais ou menos restrita, ligados ao oceano aberto (ODUM, 1988; SUGUIO, 1992). Fornecem alimento e habitat a uma gama muito grande de organismos com papel determinante na cadeia alimentar marinha. Várias espécies de organismos, como os mariscos, ostras e caranguejos, permanecem nos estuários durante todo o ciclo vital enquanto outras espécies, como peixes e camarões, passam parte inicial de sua vida nesses locais (ODUM, 1988), razão suficiente para serem reconhecidos como zonas ecologicamente importantes que necessitam ser preservadas.

Segundo a Agenda 21 (cap 17.1), o meio ambiente marinho, caracterizado pelos oceanos, mares e os complexos das zonas costeiras, forma um todo integrado essencial do sistema que possibilita a existência da vida sobre a Terra, além de obter uma riqueza que oferece possibilidade para um desenvolvimento sustentável. Ocorre que, atualmente, a zona costeira está entre as regiões mais exploradas do planeta, e tem sido acompanhada pelo desenvolvimento de grandes cidades e portos em seu entorno, o que faz aumentar significativamente a pressão antrópica sobre esse ecossistema. O uso indiscriminado dos oceanos e dos mares para a produção de alimentos, navegação comercial e despejo de efluentes vem causando danos, muitas vezes irreversíveis, a esse sistema (MMA, 2000). Além disso, a região é o destino final da água doce carregada pelos rios, que pode transportar além de nutrientes e materiais orgânicos fundamentais para o funcionamento do ecossistema, poluentes oriundos da atividade humana prejudiciais ao ambiente.

A poluição marinha é definida oficialmente pela International Commission for the Exploitation of the Seas (ICES) como “a introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou energias no meio marinho que resultam em efeitos deletérios como prejuízo aos recursos vivos; prejuízo à saúde humana; dificuldade das atividades marítimas; impedimento da utilização da água para os fins adequados e redução das amenidades” e tem sido um dos principais problemas enfrentados por esse ecossistema na atualidade. A poluição nos oceanos faz-se sentir principalmente na zona costeira e adjacências, indicando que as principais fontes de poluição marinha são terrígenas. Consideram-se como principais contaminantes do

meio marinho os esgotos sanitários, os poluentes orgânicos persistentes, a radioatividade, os metais pesados, os nutrientes (eutrofização), os óleos (hidrocarbonetos), a movimentação de sedimentos e os resíduos sólidos (MMA, 2000).

## 1.1 COMPOSTOS ORGANOCLORADOS

Os compostos organoclorados apresentam um ou mais átomos de cloro em sua estrutura química ligados a um carbono. Essa ligação de difícil rompimento, devido à baixa reatividade do cloro, caracteriza umas de suas propriedades principais definidas pela difícil degradação e alta estabilidade, o que torna seu uso vantajoso para fins industriais (BAIRD, 2002; DEL GRANDE, 2003; YOGUI, 2002). Sua alta capacidade de persistir no ambiente faz com que esses compostos organoclorados sejam também conhecidos como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e considerados altamente impactantes para os ecossistemas, mesmo em baixas concentrações.

Compondo o grupo das 12 substâncias orgânicas mais tóxicas, também conhecidas como a "dúzia suja" (*dirty dozen*, em inglês), classificadas como POPs prioritários durante a Convenção de Estocolmo realizada em maio de 2001, estão: DDTs, PCBs, BHC, clordano, heptacloro, toxafeno, Mirex, Dieldrin, Endrin, Aldrin, dioxinas e furanos. O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) direcionou atenção para estes e outros compostos que possuem características semelhantes aos POPs, como o lindano ( $\gamma$ -HCH) e endosulfan (OPAS, 1999).

### 1.1.2 Bifenilas Policloradas (PCBs)

PCBs (bifenilas policloradas) é o nome genérico dado à classe de compostos organoclorados resultante da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador (BAIRD, 2002; PENTEADO & VAZ, 2001) (Fig. 1). São substâncias não polares, constituídas por hidrocarbonetos clorinados com núcleo bifenila, onde pelo menos 1 dos 10 hidrogênios são substituídos por cloro, formando múltiplos isômeros com diferentes graus de cloração (ERICKSON, 1997). São constituídos por 209 congêneres, 10 homólogos e 146 isômeros.

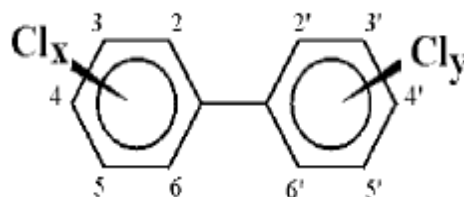


FIGURA 1 - Estrutura molecular das PCBs onde  $x+y \leq 10$

#### 1.1.2.1 Histórico da produção

As bifenilas policloradas foram sintetizadas inicialmente por volta de 1800 na Alemanha, mas sua produção em escala industrial foi iniciada a partir de 1922 (PENTEADO & VAZ, 2001). Porém, somente durante as décadas de 80 e 90, foram objetos de maior preocupação ambiental, sendo considerados um dos principais contaminantes ambientais devido às práticas negligentes de disposição final (BAIRD, 2002). As misturas começaram a ser produzidas comercialmente em 1929, e em 1935, pela Monsanto Chemical Co e. passaram a ser vendidas sob a marca registrada Aroclor® (ERICKSON, 1997).

#### 1.1.2.2 Propriedades físico-químicas

PCBs são, na maioria das vezes, cristais sem cor e odor, mas em misturas comerciais apresentam-se como líquidos viscosos e claros, quimicamente inertes (BAIRD, 2002; ERICKSON, 1997). Possuem baixa solubilidade em meios hidrofílicos, menor quanto mais clorado o composto for, sendo solúveis em meios semelhantes ao hidrocarboneto, como solventes orgânicos apolares, óleos e gorduras (BAIRD, 2002). São compostos químicos com baixa pressão de vapor, altamente estáveis e pouco inflamáveis, propícios para uso em isolamento elétrico.

Suas propriedades físicas definem seu comportamento em alguns processos ambientais, por exemplo, sua alta estabilidade faz com que persistam no ambiente por muitos anos, podendo ser facilmente bioacumulados nos tecidos dos organismos marinhos (YOGUI, 2002). Por serem contaminantes considerados conservativos e, ao contrário dos metais, sintetizados pelo homem, não ocorrendo naturalmente, resistem à degradação fotolítica, química e biológica, possuindo uma forte tendência de acumular tanto em sedimento quanto na biota (PNUMA, 1999).

### 1.1.2.3 Usos e aplicações

Por serem compostos altamente estáveis os PCBs possuem ampla variedade de aplicações na sociedade moderna. Essas substâncias são usadas principalmente como fluidos dielétricos e hidráulicos em indústrias e encontram-se presentes como aditivos na composição de praguicidas e pesticidas, inclusive no DDT. Devido às suas propriedades como estabilidade térmica, resistência ao ataque de ácidos, bases e produtos corrosivos, os PCBs foram largamente utilizados nas décadas de 30 a 70, sendo empregados como fluídos isolantes de capacitores e transformadores, isolantes de fios elétricos, transformantes de calor, em lubrificantes tintas do tipo epóxi, resinas, adesivos sintéticos, tintas têxteis, selantes, como plastificantes, para aumentar a flexibilidade, agentes de impermeabilização, etc. (BAIRD, 2002; CHAVES, 2005; ERICKSON, 1997).

O PNUMA (1999) identificou e classificou três diferentes domínios de aplicação de PCBs, baseando-se na presença destes compostos em sistemas fechados, parcialmente fechados ou abertos e a facilidade com as quais podem escapar para o meio ambiente. A utilização de PCBs em ambientes fechados significa que estão contidas dentro de equipamentos, dessa forma, as contaminações só poderia ocorrer em operações de reparação e manutenção dos mesmos. Os exemplos mais importantes de utilização do composto em sistemas fechados são os transformadores e condensadores elétricos.

A utilização dos óleos PCBs em ambientes parcialmente fechados, segundo o PNUMA (1999), são aquelas em que os óleos estão suscetíveis de entrar em contato com o ambiente durante o funcionamento do equipamento. Como exemplos desse tipo de aplicação estão os fluidos portadores de calor, líquidos hidráulicos e bombas de vácuo. Por sua vez, sistemas classificados como abertos são aplicações nas quais os PCBs têm contato direto com o ambiente, como exemplo, os plastificantes utilizados em PVCs, neoprene e outras borrachas cloradas, lubrificantes, alguns tipos de tintas e adesivos. Alguns autores descrevem o uso de PCBs em outras aplicações, como DIGERNES & ASTRUP (1982) *apud* ERICKSON (1997) que encontraram a substância em computadores, equipamentos eletrônicos e instrumentos antigos destinados à reciclagem, enquanto outros, identificaram o uso de PCBs como retardantes de fogo em transformadores secos.



Algumas atividades podem liberar PCBs para o ambiente como dejetos, tais como a reparação e manutenção de equipamentos, reutilização de óleos contendo essa substância, demolições de edifícios, operações de reciclagem, incineração de objetos industriais e municipais (PNUMA, 1999). Esse produto, se liberado, pode ser incorporado às águas através de pontos de descarga industrial e urbana nos rios, lagos e águas costeiras.

### 1.1.3 Pesticidas Clorados

Pesticidas são substâncias que podem matar diretamente ou controlar um organismo indesejável. No início os pesticidas inorgânicos ou organometálicos eram os mais utilizados, porém como uma alta dosagem era requerida para obter os resultados desejados. Durante a Segunda Guerra eles foram substituídos pelos inseticidas orgânicos, necessários em menor quantidade e menos tóxicos para o homem (BAIRD, 2002). Esses receberam organoclorados como ingredientes aditivos, e passaram a ser produzidos em grandes quantidades nos anos 40 e 50 na América do Norte e Europa.

Entre os inseticidas do grupo dos organoclorados incluem-se os derivados clorados do difeniletano (DDD, DDE, DDT e seus metabólitos e o metoxicloro), o hexaclorobenzeno (BCH), o grupo dos hexaclorociclohexanos ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH ou lindano), o grupo dos ciclodienos (aldrin, diedrin, endrin, clordano, nonaclor, heptacor e heptacor epóxido) e o grupo dos hidrocarbonetos clorados (dodecacloro, toxafeno e clordecona) (D'AMATO *et al.*, 2002). Dentre todos, o diclorodifeniltricloroetano (DDT) é o mais conhecido (Fig. 2).

#### 1.1.3.1 DDTs

O termo DDT (diclorodifeniltricloroetano) é aplicado a produtos comerciais constituídos pelos isômeros *p,p'*-DDT (77,1%), *o,p'*-DDT (14,9%), *p,p'*-DDD (0,3%), *o,p'*-DDD (0,1%) e por 3,5% de impurezas (WHO, 1989). Recebeu os nomes comerciais de Genitox, Anofex, Detoxan, Neocid, Gesarol, entre outros (ATSDR,

2002a). O composto foi preparado pela primeira vez em 1874, através da reação de condensação de clorobenzeno com um aldeído, o cloral, ou tricloroetanol.

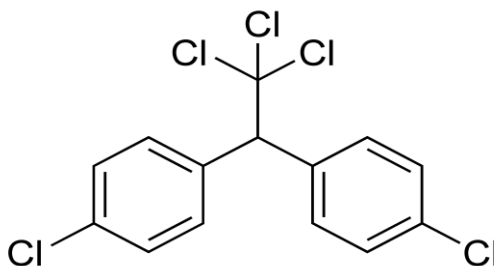


FIGURA 2 - Estrutura molecular do p,p'-DDT

Seu metabólito, o DDE, é formado pela degradação biológica ou ambiental do DDT, onde há perda de uma molécula de HCl em condições alcalinas. Essa reação é chamada de destoxificação do DDT, sendo o DDE não-inseticida e inativo, porém muito mais persistente em organismos vivos e podendo servir de indicador de exposição ao DDT (D'AMATO *et al.*, 2002; BAIRD, 2002). O DDE não possui uso comercial. O DDD, outro isômero produto da degradação formado pela deshidrohalogenação do DDT, chegou a ser utilizado para fins pesticidas, porém com menor intensidade, tendo como nomes comerciais: Rothane, Dilene ou TDE, para p,p'-DDD, e Lysodren, para o,p'-DDD (ATSDR, 2002a). O metoxicloro é outro metabólito produzido também com propriedades inseticidas, mas possível de ser biodegradável. É conhecido comercialmente como DMDT, Marlate ou Metox.

#### Propriedades físico-químicas

O DDT possui baixa pressão de vapor e baixa velocidade de evaporação, baixa reatividade à luz, aos produtos químicos e aos microorganismos do ambiente e solubilidade reduzida em água, características que definem sua alta persistência no ambiente.

Apresenta hidrossolubilidade bastante baixa, e, conseqüentemente, elevada lipossolubilidade. A grande lipossolubilidade e lenta metabolização deste composto propiciam o acúmulo na cadeia alimentar e no tecido adiposo dos organismos, fazendo com que o DDT seja considerado altamente tóxico quando exposto ao ambiente.

#### Histórico e uso

O DDT é o pesticida mais estudado no Século XX. Suas propriedades foram descobertas em 1939 quando começou a ser utilizado no combate aos vetores da malária e leishmaniose e durante a Segunda Grande Guerra, para o combate do tifo entre os soldados (BAIRD, 2002). A partir de 1945 seu uso foi expandido para usos agropecuários no Brasil e no mundo, e também com propósitos para saúde pública. Em 1963 foi registrada a produção máxima do produto nos EUA, que chegou a 81154 ton (D'AMATO *et al.*, 2002). Os DDTs só foram percebidos como contaminantes ambientais em 1962, com a publicação do primeiro manifesto pela autora do livro Primavera Silenciosa, Rachel Carson, que apontou o pesticida como responsável por levar à redução populacional e diminuição da capacidade reprodutiva de algumas aves e associou seu nome à problemas ambientais (BAIRD, 2002). A partir desse episódio surgiram as regulamentações e proibições ao seu uso.

Com consumo de aproximadamente 106kt no período de 51 anos (1947 a 1998), o Brasil está entre os cinco países com maior uso deste pesticida para fins agrícolas e de saúde pública, atrás somente dos EUA, União Soviética, China e México, (LI & MACDONALD, 2005).

Além do DDT, outras substâncias com propriedades inseticidas e com efeitos toxicológicos semelhantes, como Aldrin, Dieldrin, Endrin, heptacloro, clordano, toxafeno e Mirex, foram fartamente utilizadas na agricultura.

#### 1.1.3.2 HCHs

Em 1825, Michael Faraday verificou que o benzeno ( $C_6H_6$ ) reage com cloro quando exposto à luz ultravioleta. O produto obtido nessa reação, o hexaclorocicloexano, foi comercializado com o nome de HCH, ou BCH, e ocorre em oito formas químicas, chamadas isômeros, sendo os diferentes isômeros nomeados de acordo com a posição dos átomos de hidrogênio na estrutura molecular (WHO, 1991) (Fig. 3).

O hexaclorociclohexano é, portanto, um composto químico sintético que faz parte da categoria dos inseticidas organoclorados, juntamente com as famílias do DDT (dicloro-difenil-tricloro etano) e dos ciclodienos clorados (aldrin), e seus isômeros mais conhecidos são: o  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH e  $\gamma$ -HCH, também conhecido como lindano. O lindano é mais usado comercialmente por possuir maior

propriedade inseticida (ATSDR, 2005). Este composto organoclorado foi usado principalmente para matar pulgas e piolhos, ou ainda como inseticida agrícola, inclusive na fruticultura e na produção de tabaco. Ainda é utilizado, em alguns países, contra a sarna.

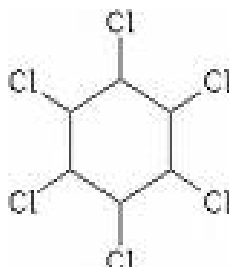


FIGURA 3 - Estrutura molecular de um HCH (WARE & WHITACRE, 2004).

Seus efeitos para a saúde são similares aos do DDT, mas ocorrem muito mais rapidamente. Devido à alta toxicidade que possui, o lindano foi proibido e banido na maioria dos países nos anos 70 e 80, porém, como possui custo mais baixo ainda tem sido usado, principalmente em países em desenvolvimento (WARE & WHITACRE, 2004). Em 2002, a EPA banuiu a utilização do lindano em usos relacionados com alimentos.

#### 1.1.3.3 Ciclodienos

Entre os pesticidas persistentes existe o grupo dos ciclodienos, no qual destacam-se o aldrin, dieldrin, endrin,  $\alpha$ -clordano,  $\beta$ -clordano, heptacloro e heptacloro epóxido. Os ciclodienos apareceram depois da II Guerra Mundial: clordano (1945), aldrin e dieldrin (1948), heptacloro (1949), endrin (1951), mirex (1954), endosulfan (1956) e clordecona (Kepone®) (1958) e foram utilizados em sua maioria como inseticidas (WARE & WHITACRE, 2004). As maiores quantidades (aldrin, diendrin, clordano e heptacloro) foram utilizadas como inseticidas de solo para controle de pragas e insetos que prejudicam as raízes das plantas.

Segundo WARE & WHITACRE (2004) a toxicidade desses compostos aumenta com o aumento da temperatura e seus modos de ação são pouco conhecidos, porém parecem afetar todos os animais infectados de maneira similar, atingindo primeiramente a atividade do sistema nervoso central.

##### 1.1.3.3.1 Aldrin, Dieldrin e Endrin

Aldrin e Dieldrin são inseticidas principalmente utilizados em plantações de milho e algodão, com estruturas químicas similares entre si (Fig. 4). O Aldrin, quando em contato com o ambiente ou no corpo de um organismo, é rapidamente convertido em Dieldrin, portanto o nível de Dieldrin pode refletir a concentração dos dois compostos (RITTER, 1995; ATSDR, 2002b).

As propriedades químicas do Dieldrin (baixa solubilidade em água, alta estabilidade e semi-volatilidade), favorece sua grande capacidade de transporte e que seus resíduos sejam detectados no ar, água, solo, peixes, aves e mamíferos. Devido aos danos que podem provocar no ambiente e na saúde humana, a EPA, que considera esses compostos cancerígenos, proibiu todas suas formas de uso em 1987.

O Endrin é uma substância sólida, utilizada como pesticida para controlar insetos, roedores e pássaros (Fig. 4). Possui como metabólitos o endrin aldeído, produto da impureza a degradação do precursor e o endrin cetona, produto da exposição à luz, porém pouco se conhece sobre esses produtos. (ATSDR, 2002c). A exposição a este produto pode provocar vários efeitos prejudiciais, incluindo a morte e ferimentos no sistema nervoso de organismos infectados.

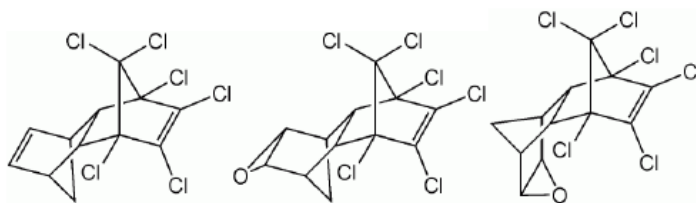


FIGURA 4 - Estrutura molecular dos compostos, Aldrin, Dieldrin e Endrin

#### 1.1.3.3.2 Clordanas (CHLs)

Clordanas (CHLs) é o termo utilizado neste estudo como o somatório dos clordanos e heptacloros (Fig. 5).

O clordano é um inseticida pouco solúvel em água e altamente estável no solo, que se decompõe lentamente pela exposição aos raios ultra-violeta. Foi usado no controle de pragas em culturas de milho e citrinos, assim como em gado e jardins domésticos. É um composto altamente tóxico para os organismos aquáticos, particularmente crustáceos e peixes, além de ser considerado um provável

carcinógeno humano. O clordano pode se apresentar em duas formas de arranjo molecular: cis e trans.

O heptacloro é também um pesticida, sendo que seu maior uso se deu contra pragas de algodoeiro, gafanhotos e no combate à malária. Este composto liga-se aos sedimentos ou é bioconcentrado em organismos aquáticos. Nos animais é metabolizado em heptacloro epóxido, no qual a toxicidade é similar ao heptacloro (RITTER, 1995).

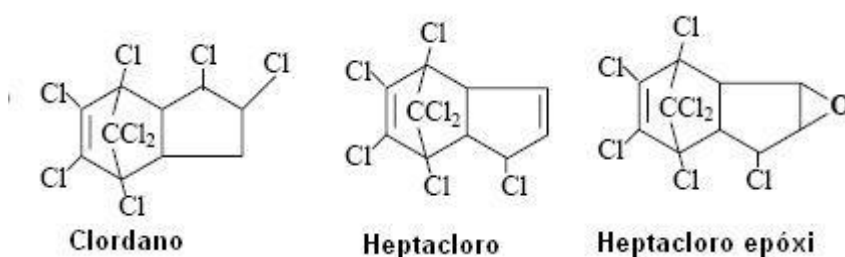


FIGURA 5 - Estrutura molecular dos compostos, Clordano, Heptacloro e Heptacloro epóxido

#### 1.1.3.4 Endosulfan

O endosulfan é um pesticida organoclorado utilizado em muitos países no controle de insetos na colheita de produtos alimentares (frutas e verduras) e não alimentares (tabaco e algodão) e no controle de vetores de doenças como a mosca tse-tse (LI & MACDONALD, 2005). Este pesticida é extremamente tóxico em organismos marinhos, como peixes, e seu uso implica em distúrbios na cadeia alimentar aquática.

## 1.2 LEGISLAÇÃO

A adesão do Brasil às convenções internacionais, entre elas a Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar, a Convenção de Proteção da Biodiversidade e a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, levou o país a implementar políticas e programas para impedir, reduzir e controlar a degradação do meio marinho, bem como promover o desenvolvimento sustentável, melhorando o nível de vida das populações costeiras e integrando pesquisa

científica e conhecimentos tradicionais para a preservação de ecossistemas costeiros e oceânicos, assim como de espécies de interesse especial (MMA, 2000).

Durante a reunião do Programa das Nações Unidas para o Ambiente, em maio de 2001 na capital sueca, Estocolmo, representantes de 90 países, incluindo o Brasil, assinaram a Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, que visa a proibir a produção e o uso das 12 substâncias orgânicas tóxicas citadas anteriormente.

O grupo de compostos químicos chamados de POPs são regulados internacionalmente pela Convenção de Basel (referente ao lixo tóxico) e pelo Tratado PIC Global (informação e consentimento prévio em caso de comércio ou transporte internacional).

No Brasil, três documentos legislativos regulamentam e estabelecem restrições ao uso de PCBs. A Portaria Interministerial nº19/81 estabelece a proibição de fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo território nacional, mas permite que os equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral ou a troca do fluido dielétrico por produto isento de PCBs. Esta portaria também proíbe o descarte de PCBs ou produtos contaminados em cursos d'água, exposição de equipamentos contendo PCBs a intempéries, além de regulamentar o local de instalação dos equipamentos que contenham PCBs que ainda estejam funcionando. Em junho de 1983, a Instrução Normativa 001 SEMA/STC/CRC, do Ministério do Interior, disciplina as condições a serem observadas no manuseio, armazenagem e transporte de PCBs e/ou resíduos contaminados. E, finalmente, a norma da ABNT/NBR 3871, que estabelece orientação para o manuseio, embalagem, rotulagem, armazenagem e transporte de PCBs para transformadores e capacitores, níveis de contaminação permitidos em equipamentos novos, equipamentos em operação, além de valores para manutenção e descarte dos fluidos e equipamentos elétricos que contenham PCBs (NIIMI, 1996; PENTEADO & VAZ, 2001).

Quanto ao DDT, a primeira restrição ocorreu em 1971, pela Portaria nº356/71, que proibiu a fabricação e comercialização do DDT e BHC para combate a ectoparasitos. Logo em seguida, a Portaria nº357/71 proibiu também o uso destes inseticidas em pragas de pastagens. Essas regulamentações basearam-se nas recomendações da FAO e da OMS, para que o uso de DDT e BHC fosse substituído

por outros produtos (D'AMATO *et al.*, 2002). Em 1985, a Portaria nº329/85 proibiu em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados à agropecuária, dentre outros: Aldrin, BHC, Canfeno Clorado (Toxafeno), DDT, Dodecacoloro, Endrin, Heptacoloro, Lindano, Endosulfano, Metoxicloro, Nomacloro, Pentaclorofenol, Dicofol e Clorobenzilato.

Não há na legislação brasileira valores mínimos que possam ser encontrados em organismos, somente critérios estabelecidos para água (Resolução CONAMA 357/05) e sedimento (Resolução CONAMA 344/04), que caracterizam o ambiente em que os organismos se desenvolvem.

### 1.3 PROCESSOS DE DISTRIBUIÇÃO E TRANSPORTE

O uso incontrolado dos compostos organoclorados, práticas de disposição passadas (legais e ilegais) e liberação acidental foram e continuam sendo as principais fontes dessas substâncias para o ambiente. Os POPs contaminam o ar, os a água, o solo e os alimentos, e são facilmente transportados pela água e pelo ar (OPAS, 1999; HARRAD, 2001). Segundo BAIRD (2002), todo o planeta sofre uma contaminação, ao menos de baixo nível, por esses produtos químicos.

Após o uso, os pesticidas aplicados em terrenos ligam-se aos sedimentos contaminando-os. Posteriormente, podem sofrer ação da lixiviação, contaminando os cursos de água, volatilização, contaminando o ar, ou finalmente, serem adsorvidos por microorganismos vegetais ou animais (D'AMATO *et al.*, 2002). Os PCBs, assim como os demais POPs, são pouco dissolvidos na água pois sofrem rápida volatilização quando entram em contato com ela, partindo para o compartimento ar, de onde podem ser transportados por correntes de ar para o mundo todo e re-depositados em outras regiões (OPAS, 1999). A porção que não é transferida para o ar, tende a ser depositada nos sedimentos (BAIRD, 2002). A maior parte dos resíduos de POPs liberados para o ambiente acabam atingindo os mares, devido a ciclagem das águas.

O eficiente processo de transporte dos poluentes é realizado por animais, por correntes de ar ou correntes oceânicas. Portanto, concentrações consideráveis podem ser encontradas em áreas mais remotas do planeta. (D'AMATO *et al.*, 2002).



Os PCBs tendem a migrar para um corpo não polar, partindo da água para a maioria dos sólidos, devido a sua propriedade de adsorverem em solo e sedimentos (ERICKSON, 1997). A fugacidade de cada composto, ou seja, a tendência de se transferir de um compartimento a outro, no que se refere corpo aquoso para sólido, é determinada pelo coeficiente octanol-água ( $K_{ow}$ ) e é fundamental para estimar o transporte e destino através do ambiente. Compostos organoclorados, em geral, apresentam alto valor desse coeficiente, caracterizando sua tendência a serem adsorvidos da água para o sedimento ou biota. Essa e outras propriedades físico-químicas e biológicas do DDT de seus metabólitos e dos demais organoclorados fazem com que estes compostos sejam capazes de ser rapidamente absorvidos pelos organismos (D'AMATO *et al.*, 2002).

O sedimento constitui um reservatório importante de contaminantes no ambiente marinho. Desse modo, onde a correnteza é mais forte, ocorre uma maior dispersão dos poluentes devido a maior mobilidade do sedimento contaminado (PENTEADO & VAZ, 2001). Em locais onde são realizadas dragagens, a fração biodisponível desses contaminantes tende a aumentar devido à perturbação na coluna sedimentar. A ressuspensão e remoção dos sedimentos transferem os contaminantes incorporados no sedimento ou presentes na água intersticial para a coluna d'água (TORRES, 2002). A água retida pelo sedimento fornece um meio propício para a troca de poluentes entre o sedimento e a água (PARTHENIADES, 1992). Além disso, as atividades de dragagens irão deslocar os sedimentos que poderão estar contaminados para outros locais que estes não chegariam naturalmente, podendo contaminar também os locais de descarte e prejudicar todo o ecossistema local. Assim, o material dragado em estuários industrializados pode conter quantidades expressivas de metais pesados e outros contaminantes, os quais são transferidos para o local de despejo (TORRES, 2000).

A contaminação da biota pode ocorrer devido ao contato desses “reservatórios” naturais que constituem o solo e os sedimentos. (CHAVES, 2005).

#### 1.4 CONTAMINAÇÃO EM ORGANISMOS MARINHOS

A falta de uma via eficiente para degradação dos compostos organoclorados tem levado ao acúmulo em organismos vivos (peixes, seres humanos e outros). Devido a sua natureza lipofílica, muitos POPs concentram-se em organismos e

acumulam-se com altos níveis em membros do topo da cadeia alimentar como peixes e aves predatórias, mamíferos e humanos (LIVINGSTONE, 1998; HARRAD, 2001). Como são sintéticas, essas substâncias não fizeram parte do cenário de adaptação evolutiva dos organismos que, portanto, não conseguem degradá-los.

A concentração de um contaminante em um organismo pode variar de acordo com a espécie, tecido ou órgão, idade, sexo ou estágio de vida (MARQUES JÚNIOR *et al.*, 2002). A exposição a esses contaminantes pode causar inúmeros efeitos adversos sobre as comunidades biológicas que habitam os ecossistemas marinhos. Os efeitos podem ser avaliados através de estudos histológicos e fisiológicos, testes de toxicidade, análises químicas de compostos acumulados nos tecidos de animais, observação de anomalias genéticas, alterações na estrutura das comunidades e ensaios com biomarcadores (ZARONI *et al.*, 2001).

Os POPs acumulam-se nos microorganismos, plantas, animais e, obviamente, no homem, ao longo dos anos e não são eliminados com o tempo, por esta razão, são chamados bioacumulativos. Podem sofrer bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, ou seja, acúmulo de contaminantes resultante da absorção, e biomagnificação, acúmulo de contaminantes nos tecidos na passagem através da cadeia alimentar, que representa maior via de contaminação nos organismos. (PENTEADO & VAZ, 2001; BAIRD, 2002).

O potencial de biomagnificação do contaminante na cadeia trófica é determinado pela lipofilicidade dos congêneres e a introdução no organismo pode se dar via alimentação, respiração ou pele (PENTEADO & VAZ, 2001; YOGUI, 2002; MARQUES JÚNIOR *et al.*, 2002). Após a absorção, esses compostos são rapidamente distribuídos para vários tecidos, sendo as maiores concentrações encontradas no tecido adiposo (TORDOI & VAN SITTERT, 1994; MARQUES JÚNIOR *et al.*, 2002).

O fator de bioacumulação de uma substância no corpo dos organismos vai depender do balanço entre as taxas de assimilação, metabolização e excreção. No caso dos PCBs, a taxa de assimilação varia conforme o número de átomos de cloro e sua distribuição na molécula congênere. Os congêneres com poucos átomos de cloro e baixo valor Kow (coeficiente octanol-água) são mais rapidamente excretados, enquanto que PCBs com grande quantidade de átomos de cloro na molécula são excretados mais lentamente (MEADOWS, *et al.*, 1998).

Estudos toxicológicos realizados em cobaias têm demonstrado que a contaminação por PCBs pode alterar principalmente as funções reprodutivas dos organismos marinhos (PENTEADO & VAZ, 2001). Segundo CHU *et al.* (2003), a deposição de PCBs pode atrasar e/ou inabilitar a gametogênese e causar anormalidade e/ou letalidade do gameta uma vez que interfere na sua função endócrina, concebendo assim, um impacto na fecundidade dos organismos em ambientes contaminados. Os pesticidas, como DDTs, também apresentam efeitos tóxicos nos organismos expostos, atuando sobre o sistema nervoso central, o que resulta em alterações de comportamento, distúrbios sensoriais, no equilíbrio e nas atividades muscular involuntária, e sobre o equilíbrio sódio/potássio nas membranas dos axônios (BRASIL, 1997). Embora haja alta toxicidade mesmo em pequenas concentrações, este panorama pode agravar-se com a possibilidade da concentração dos poluentes ultrapassarem os limites máximos estipulados pela legislação ambiental, que define o nível tóxico desses poluentes.

O homem, por ocupar o topo da cadeia trófica, está sujeito a um maior risco de exposição através dos alimentos consumidos, nos quais estes contaminantes podem alcançar concentrações 100 vezes superiores as das encontradas nas águas naturais (NIIMI, 1996).

Os PCBs podem atrasar o desenvolvimento e a atividade cerebral. Segundo KURODA (2004) “agem como ‘falsos hormônios’, disruptores endócrinos que causam defeitos no desenvolvimento neural através da quebra das funções dos genes e da formação das comunicações neurais em crianças, resultando em baixo QI e tendências a hiperatividade”. Outros sintomas ligados à exposição de organoclorados pelo homem, citados por CHAVES (2005), são: cloroacne, hiperpigmentação, problemas oculares, câncer de fígado e vesícula biliar.

Exposições agudas a concentrações elevadas deste contaminante foram associadas a erupções cutâneas, irritações e queimaduras, irritações dos olhos, desordens das funções hepáticas e do sistema imunológico, irritações da traquéia respiratória, dores de cabeça, vertigens, depressão, perdas de memória, fadiga física e impotência sexual (Environment Canada 1985 *apud* OPAS, 1999). Os efeitos crônicos associados a fracos níveis de exposição aos PCBs, que foram reportados, incluem lesões do fígado, problemas ao nível do desenvolvimento físico e da função

reprodutiva, alguns órgãos ainda consideram que os PCBs têm efeito cancerígeno para o homem (OPAS, 1999)

O DDT é considerado um promotor de tumores, pois potencializa a divisão de células neoplásticas, e está associado a desenvolvimento do câncer hepático, além de influenciar na atividade hormonal (BRASIL, 1997). A intoxicação aguda por este poluente leva ao aparecimento de cloroacnes, dor de cabeça, tonturas, convulsões, insuficiência respiratória e morte.

## 1.5 ORGANISMOS BIOINDICADORES

Uma das principais vantagens de se utilizar os organismos marinhos em estudos de bioacumulação é a possibilidade de se monitorar a entrada de substâncias no ambiente aquático, as quais são difíceis de ser medidas devido às baixas concentrações no compartimento água (MARQUES JÚNIOR *et al.*, 2002) e à hidrodinâmica do local de estudo, que pode carregar os poluentes para outras áreas. A amostragem de variáveis físicas e químicas fornece somente uma fotografia instantânea do que pode ser uma situação altamente dinâmica (WHITFIELD, 2001 *apud* GOULARD & CALLISTO, 2003), apresentando-se insuficiente quando se deseja analisar as consequências da poluição marinha sobre as comunidades biológicas.

Moluscos bivalves, como ostras e mexilhões, são os grupos de animais mais indicados para estudos de monitoramento de hidrocarbonetos, metais pesados e compostos organoclorados. Além de terem a biologia e a fisiologia já conhecidas, possuem metabolismo lento para estas substâncias e habilidade de as bioacumular (MARQUES JÚNIOR *et al.*, 2002). São indivíduos sésseis e filtradores, portanto, sujeitos às condições do ambiente em que vivem e de onde retiram seu alimento. Além disso, possuem biomassa suficiente para as medições e apresentam-se amplamente distribuídos em escala global (MONIRITH, 2003). Em comparação com peixes e crustáceos, os bivalves têm um menor nível de atividade no sistema enzimático, sendo capazes de metabolizar melhor poluentes orgânicos persistentes (POPs), como hidrocarbonetos aromáticos e PCBs (OTCHERE, 2004).

Animais filtradores, como ostras, mexilhões e cracas podem concentrar 10 a  $10^5$  vezes mais contaminantes que a água (NIENCHESKI & SANTOS, 2006).

Portanto, a concentração de POPs no tecido de bivalves, como a *Crassostrea rhizophorae*, pode refletir a magnitude da contaminação ambiental.

O projeto Mussel Watch, criado em 1970 pela EPA (Environmental Protection Agency/EUA), e reativado pela NOAA dentro do Programa “National Status and Trends” (NS&T) em 1985, foi desenvolvido com o objetivo de alcançar e documentar o status e mudanças na qualidade ambiental de ecossistemas costeiros e estuarinos (WADE *et al.*, 1998). Este projeto é referência para este tipo de estudo e baseia-se no uso de moluscos como organismos sentinelas para detectar padrões e concentrações de diversos contaminantes de águas marinhas costeiras, incluindo PCBs e pesticidas. O conceito “Mussel Watch” acabou sendo aplicado em várias regiões do planeta, e através deste Programa, foram realizados levantamentos sobre a contaminação de bivalves por organoclorados em várias partes do mundo, incluindo toda a costa da americana (SERICANO *et al.*, 1995; LAUENSTEIN, 1995), asiática (MONIRITH, *et al.* 2003) e australiana (SCANES, 1996). Foram realizados estudos sobre a presença de organoclorados em vários compartimentos ambientais inclusive na região Ártica (MUIR *et al.*, 1999) e Antártica (MONTONE, 1995; YOGUI, 2002; CIPRO, 2007).

No Brasil, estudos sobre contaminação de organismos marinhos foram realizados nos Estuários de Santos e São Vicente CETESB (2001), no Rio de Janeiro, mais especificamente na biota de Macaé, Angra dos Reis, Arraial do Cabo (TANIGUCHI, 2001), na Lagoa dos Patos por HERMANN (2004).

#### 1.5.1 *Crassostrea rhizophorae*

As ostras de maior importância econômica pertencem ao gênero *Crassostrea*, devido ao valor alimentício da “carne” e do uso da concha como matéria prima na fabricação de produtos industriais e medicinais (ABSHER, 1989). A espécie *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828), conhecida como “ostra do mangue”, habita a região entre marés e vive fixada às raízes aéreas de *Rhizophora mangle*, distribuindo-se do Caribe até o sul de Santa Catarina. Segundo NIENCHESKI & SANTOS (2006), este é o organismo ideal para estudos em áreas tropicais.

Para se obter uma idéia mais real sobre a quantidade de poluentes disponível no ambiente, e assim, avaliar a qualidade do ambiente, estabelecendo relações com

os níveis críticos adotados pela legislação ambiental pertinente, é recomendável cruzar informações sobre a água, o sedimento e a biota.

## 1.6 JUSTIFICATIVA

Em 11 estados da costa brasileira, os estudos realizados com concentrações de compostos organoclorados em mexilhões e ostras verificaram maiores teores em regiões com atividade portuárias e industriais mais intensas (MARQUES JÚNIOR *et al.*, 2002). O Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá comporta atividades altamente impactantes, associadas aos diversos empreendimentos, como terminais portuários e indústrias (fertilizantes) instalados ao seu entorno, que são potenciais fontes de degradação ambiental. Além disso, as dragagens periódicas de manutenção e aprofundamento, executadas nas bacias de evolução e canais de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina também causam impactos relevantes. O local sofre ainda com uma pressão urbana crescente provocada pelo crescimento desordenado da cidade de Paranaguá.

Um estudo realizado em 2004, nos sedimentos do eixo leste-oeste do estuário, registrou concentrações elevadas, e duvidosas, de PCBs, ultrapassando em 1,5 a 3,2 vezes o limite crítico adotado para o Nível 2 da Resolução do CONAMA 344/04 (180ppb), sendo o ambiente classificado como altamente contaminado para esse aspecto por MACHADO & SÁ (2004). As maiores concentrações foram encontradas na zona de máxima turbidez, próxima ao Porto de Paranaguá.

Além das fontes de contaminantes organoclorados serem pouco conhecidas na Baía de Paranaguá, são escassas as informações disponíveis sobre a concentração destes compostos no sistema, e nenhuma delas se refere à acumulação pelos organismos. O uso desses bioindicadores possibilitará obter informações sobre a qualidade do ambiente em que se encontram e sobre os níveis dos poluentes presentes nos organismos, que, quando consumidos, poderão constituir risco à saúde humana.

Há um interesse comum entre diversos países em determinar a ocorrência de POPs no ambiente e em seus recursos, inclusive nos alimentos, devido a sua habilidade de biomagnificar através da cadeia alimentar e à alta relevância dessa informação por causa das propriedades cancerígenas desses contaminantes (ERICKSON, 1997). A ostra representa um importante constituinte da dieta das

populações litorâneas em todo o mundo, sendo seu consumo de grande valor nutricional e um item alimentar diário em muitas comunidades de pescadores.

Sabe-se que um dos problemas na comercialização de ostras do litoral paranaense reside na falta de estruturação e de confiabilidade na qualidade do produto, de forma que um estudo com este enfoque poderá trazer informações relevantes para a população. Além disso, a busca pelas fontes de contaminação pode permitir a elaboração de propostas e ações de gestão sob as áreas contaminadas e seus recursos com a finalidade de minimizar os impactos.

Finalmente, este estudo poderá servir de base para um futuro biomonitoramento na região, ou seja, observação contínua da área com ajuda de bioindicadores para avaliar mudanças ambientais, associadas às fontes antropogênicas.

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho foi investigar em escala espacial a presença de organoclorados nas ostras do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nesse contexto, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

- Determinar a concentração e o nível de contaminação por PCBs e pesticidas organoclorados em ostras (*Crassostrea rhizophorae*) do sistema em questão;
- Analisar comparativamente a bioconcentração em locais com distintas atividades antrópicas;
- Fornecer subsídios para o gerenciamento para o uso da ostra, que representa um importante recurso comercial no local, e para as atividades de dragagem.

### 3 ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO

O Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (CEP) está situado na costa sul do Brasil, ao norte do litoral do Paraná, entre 25°16' e 25°34' S e 48°17' e 48°42' W, apresentando uma área total de 612 Km<sup>2</sup>. Pode ser subdividido em dois eixos principais, no sentido Leste-Oeste (L-O) com 56 km de extensão, composto pelas baías de Paranaguá e Antonina, e no sentido Norte-Sul (N-S), com 30 km de extensão e representado pelas baías de Pinheiros, Guaraqueçaba e Laranjeiras (NOERNBERG, 2001) (Fig. 6).



FIGURA 6 - Imagem da área de estudo.

O CEP recebe a drenagem de aproximadamente 70% da área da bacia hidrográfica litorânea do Estado do Paraná (MANTOVANELLI, 1999), sendo o eixo L-O o que recebe maior influência do aporte de água continental. A Baía de Paranaguá recebe aporte dos rios Cachoeira, Faisqueira, Nhundiaquara e Guaraguaçu, além do Itiberê e do Anhaia, que margeiam a cidade de Paranaguá. Na Baía das Laranjeiras localiza-se a Enseada de Itaquí, onde desembocam os rios



Guaraqueçaba, Serra Negra, Açungui, Tagaçaba e o Morato (LANA, 1986). O tempo de renovação da água doce na baía de Paranaguá, ou seja, o tempo de fluxo ou descarga varia entre 3 e 10 dias (MANTOVANELLI, 1999). Segundo IPARDES (1989), os rios Cachoeira e Nhundiaquara contribuem com 82% do total de aporte de água continental do sistema estuarino.

A zona de máxima turbidez (ZMT), região onde ocorre o processo relacionado à erosão, ressuspensão e redeposição de sedimentos, concentra-se entre as Ilhas Gererês e o Porto de Paranaguá no eixo L-O e na altura do Furo do Tibicanga no eixo S-N e está diretamente relacionada à intensidade das correntes, às marés de sizígia, à estratificação da coluna d'água (NOERNBERG, 2001). É onde se encontram as maiores concentrações de todos os elementos químicos no sedimento e na água (MACHADO, *com. pess*).

O clima é classificado como Cfa segundo Köppen, onde “C” corresponde ao clima pluvial temperado, “f” ao clima sempre úmido, com chuvas em todos os meses do ano, e “a” à temperatura média do ar do mês mais quente acima de 22°C (IPARDES, 1990). Com período chuvoso durante a primavera e verão, e seco durante o outono e inverno.

Os sedimentos de fundo do CEP apresentam uma mistura de material terrígeno e biogênico, tornando-se mais finos e menos selecionados para o interior do estuário (BIGARELLA *et al.*, 1978; ANGULO, 1992). A distribuição dos sedimentos é paralela à distribuição de energia no ambiente havendo duas áreas de movimentação: correntes de maré na parte oriental, e fluxos influenciados pela ação fluvial na parte ocidental, onde predomina a deposição de silte, argila e areia. Porém, estudo mais recente realizado por SOARES *et al.* (1997) identificou um aumento granulométrico nos sedimentos da baía de Antonina, que pode estar relacionado com o processo de lixiviação provocado pelo desmatamento.

### 3.2 HISTÓRICO DE USO

No Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá há o predomínio de atividades portuárias, industriais (fertilizantes, estocagem de produtos químicos e granéis) e pesqueiras. A cidade de Paranaguá é a mais desenvolvida da região, contribuindo com o impacto gerado pelo porto, pela urbanização, ocupação irregular, e desmatamento (LAUTERT, 1999). Segundo o IBGE (2000), na margem do CEP

vivem 154.605 pessoas, sendo que a cidade de Paranaguá é a que contribui com maior concentração.

O Porto de Paranaguá começou a expandir-se em 1935, aumentando significativamente a atividade econômica e o setor urbano de Paranaguá (GODOY, 2000). Na década de 50, as atividades portuárias acompanharam a expansão agrícola do norte do Estado, com o crescimento da exportação de café. A partir dos anos 70, os principais produtos de exportação tornaram-se a soja e o trigo, acompanhando a Revolução Verde que ocorria no interior do Estado, sendo esta atividade predominante até os dias atuais.

A região próxima ao município de Antonina não possui uma área industrial, porém, segundo SÁ (2003) existem atividades agrícolas ao seu redor, onde ocorre utilização de agrotóxicos, que podem ter potencial poluidor.

No eixo N-S situa-se a APA de Guaraqueçaba, que abrange os municípios de Guaraqueçaba, Antonina e Paranaguá. Foi criada, entre outras, com a proposta de controlar o uso de agrotóxicos e demais substâncias químicas e estabelecer critérios racionais de uso e ocupação do solo na região (IBAMA, 1985). O decreto proíbe a implantação de atividades industriais potencialmente poluidoras, capazes de afetar os mananciais de água; o uso de biocidas e o despejo, no mar e em outros corpos receptores, de esgotos e outros efluentes sem o tratamento adequado que impeça a contaminação das águas. Segundo IPARDES (2001), a área de proteção ambiental corresponde a 41.483ha do CEP e está margeada por 18.292ha de manguezais. A drenagem da região constitui-se em um sistema hidrográfico compostos por bacias com nascentes nas serras e desembocaduras nas baías das Laranjeiras, Pinheiros e Antonina.

Segundo BESSA JR & MULLER (2000), a APA de Guaraqueçaba possui áreas onde o uso do solo é destinado para fins agrícolas, distribuindo-se a atividade ao longo das planícies aluviais dos principais rios, com parcelas de terra menores que 25 ha. Outras áreas são destinadas para pastagem, com a criação de gado bubalino próximo às estradas e às planícies aluviais dos maiores rios da região. Segundo esses mesmos autores, as áreas sem vegetação e sem definição de uso deram-se principalmente para fins agropecuários entre 1980 e 1986.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

A campanha de amostragem foi realizada nos dias 02, 03 e 04 de maio de 2006, em sete pontos distribuídos no Complexo Estuarino de Paranaguá (Fig. 7). No eixo L-O, ao longo da Baía de Antonina e Paranaguá, foram determinados cinco pontos seguindo um transecto horizontal, que incluiu as áreas mais urbanizadas do estuário. Os outros dois pontos foram posicionados no eixo N-S, numa região que pode ser considerada referência, devido ao baixo, ou nulo, desenvolvimento urbano ao seu entorno. As denominações e caracterizações dos pontos de coletas seguem na Tabela 1.

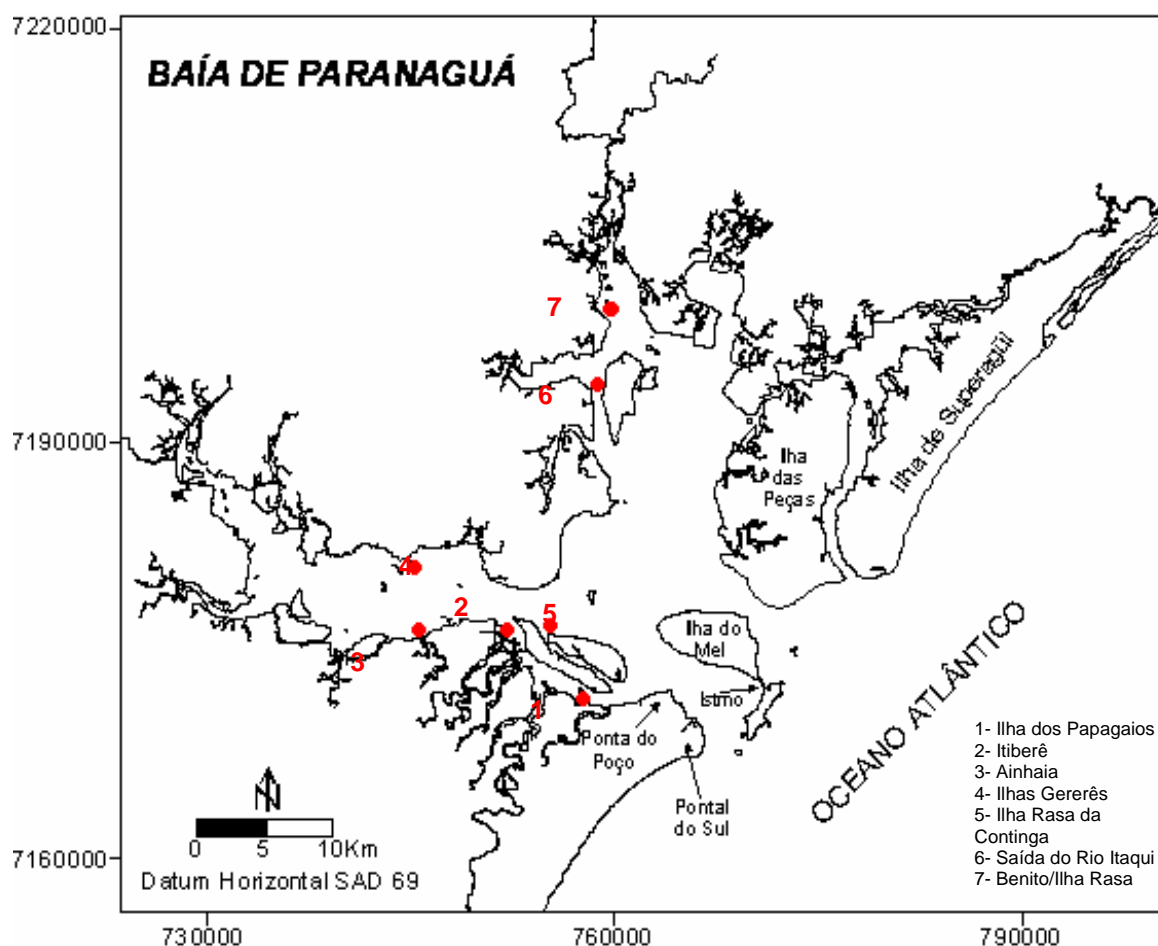


FIGURA 7 - Mapa da área de estudos com os pontos de coleta.

TABELA 1 – Descrição dos pontos de coleta

Ponto	Latitude	Longitude	Descrição
#1 Gererês	746764	7182064	Próximo às Ilhas Gererês, na margem leste da Baía, local onde se encontra a Zona de Máxima Turbidez, identificada por NOERNBERG (2001);
#2 Ainhaia	746576	7177153	Na saída do Rio Anhaia, que corta a cidade de Paranaguá
#3 Itiberê	753073	7174458	Próximo à saída do Rio Itiberê, que abastece a cidade de Paranaguá.
#4 Cotinga	755679	7175253	Entre a Ilha Rasa da Cotinga e a Ilha da Cotinga
#5 Papagaios	758113	7172206	Próximo à Ilha dos Papagaios, estreito por onde passa grande fluxo das águas de maré vazante, provenientes da região oligohalina do estuário.
#6 Benito	-	-	Na Ilha Rasa, em frente ao Benito, ao lado da área onde há cultivo e comércio de ostras da região.
#7 Itaqui	766379	7168846	Próximo à saída do Rio Itaqui, área mais afastada das comunidades

As ostras da espécie *Crassostrea rizophorae* foram coletadas manualmente, sendo retiradas das raízes de *Rizophora mangle* com o auxílio de espátulas. Foram amostradas em média 30 unidades em cada ponto de coleta, cada uma com aproximadamente 10cm de comprimento. Na embarcação, as ostras foram limpas, para a retirada de corpos estranhos fixados em suas conchas (cracas, líquens, algas), com água do ambiente e auxílio de uma escova. Após a limpeza, elas foram acondicionadas em sacos devidamente identificados e recolhidas em uma caixa térmica com blocos de resfriamento.

No laboratório, as ostras foram abertas e suas partes moles retiradas até obter-se um peso úmido próximo à 25g para cada área coletada. Após isso, foram guardadas em envelopes de alumínio devidamente identificados e calcinados e acondicionadas em freezer a -15°C para posterior análise.

## 4.2 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

O método analítico para praguicidas clorados e bifenilos policlorados está descrito em NIENCHESKI & FILLMANN (2006) e baseia-se na metodologia apresentada por Kannan *et al.* (1995) e Nakata *et al.* (1995). Devido às pequenas concentrações encontradas na natureza, é extremamente importante o cuidado com

a contaminação e qualidade analítica, portanto, com a limpeza, qualidade do material analítico e o uso contínuo de padrões e materiais de referência certificados.

#### 4.2.1 Limpeza do Material

Para garantir a isenção de contaminação e interferência nos resultados pelo material e vidraria utilizados nos procedimentos analíticos, algumas medidas quanto à limpeza devem ser tomadas (NIENCHESKI & FILLMANN, 2006). Todo o material foi lavado e deixado imerso em detergente aniônico (Extran) (5% v/v) de 12 a 24 horas, após isso, enxaguado com água corrente para nova imersão, agora em ácido nítrico (5% v/v) por mais um período de 12 a 24 horas. Posteriormente, esse material foi secado na estufa (30-35°C) com circulação de ar forçada, para então ser tampado e armazenado em local fechado. Imediatamente antes do uso, ainda é necessário enxaguar a vidraria por 3x com acetona e hexano. O papel alumínio usado foi calcinado em mufla (450 a 500°C), por 6 horas.

#### 4.2.2 Solventes e Reagentes

Cuidados para não contaminação e interferência nos resultados também devem ser tomados com os reagentes, que devem possuir alto grau de pureza. Para isso, o Florisil® foi calcinado durante 4 horas a 450°C. Antes do uso, esse reagente teve de ser ativado em estufa a 130°C por 12 horas.

Além disso, cada vez que lotes novos de solventes são adquiridos, deve-se realizar um teste do volume de solvente necessário para o fracionamento dos PCBs (F1) e dos praguicidas (F2) na coluna Florisil, utilizando uma solução padrão de organoclorados.

#### 4.2.3 Controle de Qualidade Analítica

Para avaliar a qualidade analítica do método são utilizados, brancos, padrões internos, amostras fortificadas com padrões e materiais de referência certificados, conforme os critérios de Sericano (1998) *apud* (NIENCHESKI & FILLMANN, 2006), detalhados abaixo.

A qualificação e quantificação dos analitos são realizadas respectivamente com uso de brancos de extração e padrões internos (*surrogates*) e internos

cromatográficos, baseadas nos tempos de retenção e área dos picos. Os padrões *surrogates*, PCBs 30 e 103, são adicionados no início da extração, para quantificar as perdas durante o processo de análise, e identificados pelos. O TCMX (2,4,5,6-tetracloro-m-xileno) é o padrão cromatográfico utilizado para limitar e quantificar o desvio temporal na detecção de cada pico do composto.

Segundo NIENCHESKI & FILLMANN (2006), para avaliar o controle analítico, utilizam-se o valor de recuperação dos padrões internos *surrogates*, que deve situar-se entre 40 e 120%, o valor dos brancos obtidos, que devem conter no máximo dois compostos com concentração maior que 3x o limite de detecção, as amostras fortificadas e o material de referência, que devem conter 80% dos analitos, com recuperação entre 40 e 130%.

Buscou-se avaliar a metodologia de qualidade analítica através de análises de materiais de referência, cedidos pela Agência Nacional de Energia Atômica, certificados para a biota (IAEA 406 - peixe). Os dados do material de referência apresentaram algumas recuperações fora da margem de recomendação, estando seus valores apresentados em KOIKE (2007). A perda de alguns compostos do material pode estar relacionada ao longo tempo de armazenagem deste.

Ainda que material de referência não apresentou recuperação ideal, pode-se considerar também os valores encontrados para os padrões *surrogates* para avaliar o controle analítico. Os valores de recuperação encontrados por este trabalho estão representados na Tabela 2. Para o PCB 30, foram encontradas recuperações superiores à margem estabelecida por Sericano (1998) *apud* (NIENCHESKI & FILLMANN, 2006), exceto para o Anhaia, cuja recuperação foi inferior. Assim, os PCBs mais leves, representativos deste padrão (PCB 30), estariam com qualidade comprometida, devendo ser interpretados com cautela. Porém estes compostos não representam problemas maiores posto que se apresentaram em pequenas concentrações. O padrão surrogate PCB 103 obteve recuperações dentro da margem considerada ideal.

TABELA 2 - Valores de recuperação dos padrões *surrogates*

	Gererês	Anhaia	Itiberê	Ilha da Cotinga	Ilha dos Papagaios	Ilha Rasa	Itaqui	Media
PCB 103	84,2	71,9	59,6	81,9	82,7	82,9	77,4	77,2 ± 8,9

### 4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

A metodologia baseia-se na extração dos microcontaminantes orgânicos (analitos) da matriz inicial (amostra), seguido por etapas de concentração, purificação e fracionamento, conforme mostrado no fluxograma (Fig. 8). Após esse tratamento, os contaminantes são analisados quali-quantitativamente por cromatografia. Foram analisados 43 congêneres de PCBs e 24 pesticidas, os cromatogramas encontram-se dispostos no Apêndice 1.

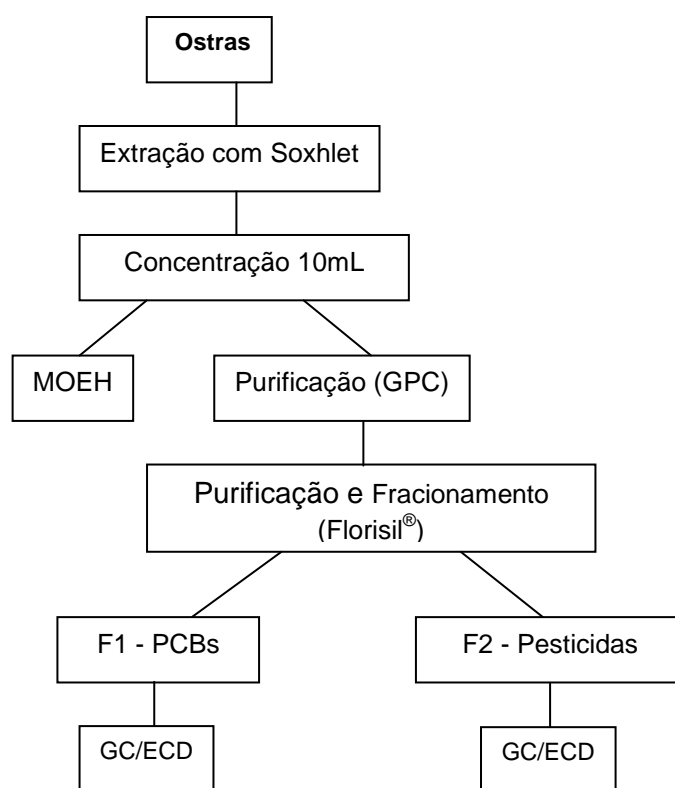


FIGURA 8 - Fluxograma com a metodologia analítica

#### 4.3.1 Extração e concentração

Foram separadas aproximadamente 5 gramas de amostra para serem maceradas com 10 gramas de sulfato de sódio anidro e depois transferidas para um cartucho de vidro, onde adicionou-se 200 µL da mistura de padrões surrogates. As amostras foram extraídas em Soxhlet com 200mL de uma mistura hexano/diclorometano (1:1) por 12 horas. Os lipídios foram determinados gravimetricamente após a extração em Soxhlet. Os extratos obtidos foram reduzidos

a 1mL utilizando um evaporador rotatório e outro com fluxo de N<sub>2</sub>, para então serem transferidos para a próxima etapa.

#### 4.3.2 Purificação e fracionamento

Em função da alta complexidade da matriz biológica, com grandes concentrações de lipídeos, é necessário realizar uma purificação extra em amostras de biota para remover os interferentes com a coluna de gel permeação (GPC) (Bio-Beads® S-X3 – Bio Rad). Para isso, os primeiros 80 mL da solução n-hexano/diclorometano (55:45) foram utilizados para extrair os lipídeos e os 120 mL restantes para extrair os analitos. Os extratos de analitos foram reduzidos à 1mL, seguindo o mesmo procedimento da etapa anterior, para então serem adicionados na coluna Florisil®.

A cromatografia líquida de adsorção em coluna Florisil® fraciona os extratos em F1, contendo PCBs e F2, contendo pesticidas. As frações são extraídas com os seguintes eluentes: n-hexano (75 mL) e diclorometano em n-hexano (1:4) (120 mL). Após isso foram concentradas novamente a 1 mL para então serem analisadas por cromatografia gasosa.

#### 4.3.3 Análise Cromatográfica (CG/DCE)

Nesta etapa, as frações F1 e F2 receberam os padrões cromatográficos e foram reduzidas a 0,1mL, para então serem injetadas em um cromatógrafo gasoso (Perkin Elmer – Clarus 500) equipado com amostrador automático e detector de captura de elétrons (DCE). A identificação dos compostos foi determinada pelo seu tempo de retenção, em comparação aos padrões externos, e utilizando os padrões cromatográficos como referencial para posicionamento dos compostos no cromatograma, enquanto a quantificação foi feita através da divisão da área do organoclorado pela área do padrão TCMX. O cálculo foi realizado utilizando valores da curva analítica, construída com padrão de cada composto com diferentes concentrações para pesticidas clorados (0,0025; 0,005; 0,01; 0,05 e 0,1 µg mL<sup>-1</sup>) e para PCBs (0,0028, 0,0087; 0,019; 0,18 e 0,98 µg mL<sup>-1</sup>). Houve correlação linear (p<0,05), que possibilitou o uso da curva.



O limite de detecção foi determinado seguindo a recomendação EPA 40 CFR (7-1-02) Part 136 Appendix B, apresentado por KOIKE (2007), em que a concentração mais baixa da curva de calibração foi diluída e analisada por cromatografia de fase gasosa até atingir uma razão sinal/ruído de 2,5 a 5. A concentração escolhida foi então analisada sete vezes e seu desvio padrão determinado, calculando assim o limite de detecção (LD) através da fórmula:  $LD = t_{\text{student}} * s$ , onde:  $t_{\text{student}}$  ( $n=7$ ,  $\alpha=0,99$ ) foi 3,143 e “s” o desvio padrão das réplicas. O limite de quantificação (LQ) ficou determinado como sendo o menor ponto da curva de calibração.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração dos compostos organoclorados nas ostras do Complexo Estuarino de Paranaguá apresentou o seguinte gradiente de concentração: PCBs>DDTs>HCHs>Drins >CHLs >Endosulfan. Os brancos que apresentaram valores maiores que zero foram subtraídos das amostras para que se tenha uma maior confiabilidade dos resultados abaixo representados. Os compostos representados com um hífen nas tabelas dos resultados foram desconsiderados posto que apresentaram concentrações inferiores ao branco.

Para basear algumas comparações com outros estudos ou padrões definidos pela NOAA (1998), foi necessário estimar os resultados deste trabalho em  $\text{ng.g}^{-1}$  de peso seco (Apêndice 2). A estimativa foi realizada utilizando dados de pesos de ostras *Crassostrea sp* do Complexo Estuarino de Paranaguá, apresentados por ABSHER (1989). A partir destas informações, foi determinada a porcentagem média de água contida na carne dos organismos (85%). Conforme muito bem destacado pela autora em comunicação pessoal, essa extrapolação é inexata, pois se trata de organismos com distintos tamanhos, condições de saúde e em distintas situações ambientais, portanto, a generalização pode gerar valores equivocados. Deste modo, os resultados estimados em peso seco devem ser lidos e analisados cautelosamente, posto que incluem todos estes fatores causadores de erros gerados na estimativa.

### 5.1 BIFENILAS POLICLORADAS (PCBS)

O somatório dos 41 congêneres de PCBs identificados variou entre 3,3 no Itaquí e 77,3  $\text{ng.g}^{-1}$  (peso úmido) no Itiberê (Tabela 3). As menores concentrações correspondem aos pontos considerados referências por possuírem baixa ocupação humana e nulo desenvolvimento urbano e industrial (Ilha Rasa e Itaquí), enquanto os maiores valores foram encontrados nas ostras coletadas na face sul da Baía de Paranaguá (Itiberê, Ilha da Cotonga, Ilha dos Papagaios, Anhaia), locais onde ocorre grande influência da corrente de vazante do estuário, que carrega todas as substâncias eliminadas pelas atividades à montante. O Rio Itiberê apresentou-se como a principal fonte deste contaminante, sendo as ostras coletadas em sua desembocadura as que apresentaram maior concentração, seguidas das coletadas

na Ilha da Cottinga (73,09 ng.g<sup>-1</sup>) e em menor valor da Ilha dos Papagaios (25,75 ng.g<sup>-1</sup>) (Fig. 9).

TABELA 3 - Concentração de PCBs em ostras do CEP (ng.g<sup>-1</sup> peso úmido)

	Gererês	Anhaia	Itiberê	Ilha da Cotinga	Ilha dos Papagaios	Ilha Rasa	Itaqui	branco	Σ Congêneres	[ ] Média
18	0,43	1,59	<LQ	0,99	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,01	1,00
15	0,10	<LQ	<LQ	-	<LQ	0,35	<LQ	1,43	0,44	0,22
31	0,71	1,72	0,37	<LQ	1,03	<LQ	0,66	0,02	4,50	0,90
52	<LQ	0,35	74,66	7,53	1,88	1,45	-	0,27	85,87	17,17
44	0,75	0,47	<LQ	32,95	0,14	0,26	0,41	0,05	34,98	5,83
121	0,10	0,30	0,04	<LQ	0,08	0,05	0,03	0,02	0,59	0,10
60	0,01	0,41	<LQ	7,29	0,09	<LQ	<LQ	0,04	7,80	1,95
101	0,23	0,89	<LQ	14,46	0,23	0,15	0,08	0,06	16,04	2,67
86	0,09	<LQ	0,04	0,12	0,07	<LQ	<LQ	<LQ	0,31	0,08
87	4,04	<LQ	2,05	2,38	4,91	1,80	1,83	0,01	17,01	2,83
77	0,04	0,34	<LQ	0,60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,98	0,33
151	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	0,05
118	0,16	0,90	<LQ	0,14	0,07	0,02	0,02	<LQ	1,32	0,22
143	-	-	<LQ	<LQ	-	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ
114	-	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08	<LQ	<LQ
153	0,08	0,87	0,09	1,67	0,19	0,17	0,15	0,12	3,23	0,46
105	0,81	0,20	<LQ	0,19	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	1,20	0,30
180	0,06	0,03	<LQ	0,17	0,02	<LQ	0,01	<LQ	0,29	0,06
141	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
137	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ
138	0,22	<LQ	<LQ	0,10	0,13	0,00	0,00	0,03	0,45	0,09
129	-	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	0,11	<LQ	<LQ
187	<LQ	0,03	-	-	-	-	-	0,03	0,03	0,01
183	0,11	0,02	0,05	0,08	0,09	0,08	0,08	<LQ	0,51	0,07
128	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,08	0,04
185	0,03	<LQ	<LQ	0,07	0,03	0,03	0,02	<LQ	0,18	0,04
202	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,01
171	0,05	0,05	<LQ	0,16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,26	0,09
201	<LQ	<LQ	<LQ	0,83	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	0,83	0,42
191	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
169	<LQ	<LQ	<LQ	0,27	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,27	0,27
170	0,08	<LQ	<LQ	0,30	16,76	<LQ	0,01	<LQ	17,15	4,29
199	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
203	0,01	<LQ	<LQ	0,35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,37	0,18
189	<LQ	0,02	<LQ	0,40	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,41	0,21
208	-	-	-	0,13	-	0,01	-	0,07	0,14	0,07
195	<LQ	0,02	<LQ	0,30	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	0,35	0,12
207	-	-	-	0,37	-	<LQ	-	0,19	0,37	0,37
194	-	-	<LQ	0,92	0,00	-	-	0,04	0,92	0,46
205	-	<LQ	<LQ	0,23	-	-	<LQ	0,02	0,23	0,23
206	-	-	<LQ	0,06	-	0,00	<LQ	0,08	0,06	0,03
Σ	8,11	8,31	77,30	73,09	25,75	4,40	3,30		200,3	41,16

Apesar dos valores máximos apresentarem-se relativamente baixos, valor médio das somas dos PCBs encontrado nas ostras do Estuário ( $28,61 \text{ ng.g}^{-1}$ ) é comparável com os níveis de PCBs encontrados em organismos do litoral brasileiro, de  $30 \text{ ng.g}^{-1}$ , segundo MONTONE (1995).

Os PCBs 54 e 49 foram retirados do somatório dos congêneres pois seus resultados apresentaram interferência nos cromatogramas, identificada posteriormente. Sete dos congêneres analisados (PCBs 114, 129, 137, 141, 143, 191 e 199) tiveram suas concentrações em todos os pontos abaixo do limite de quantificação (LQ), definido como  $0,01 \text{ ng.g}^{-1}$ .

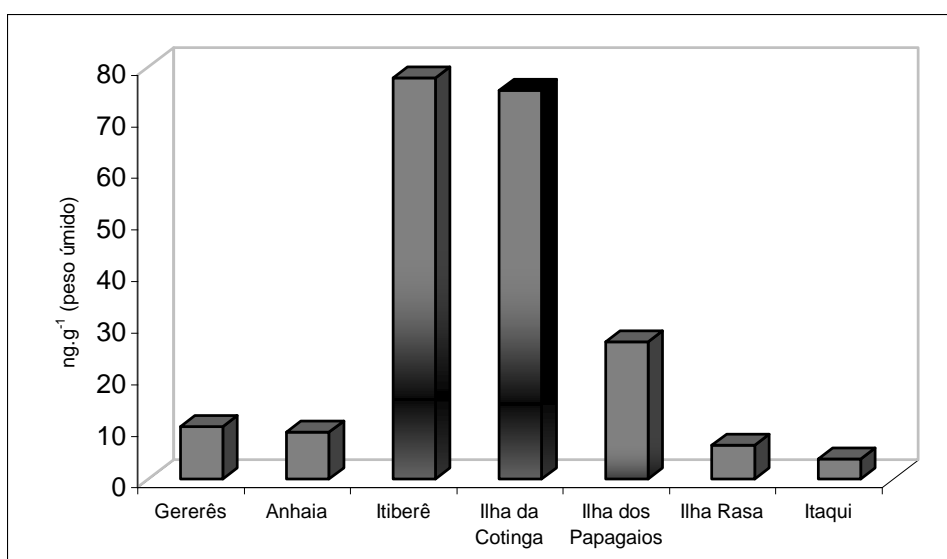


FIGURA 9 - Distribuição de PCBs em ostras do CEP

Entre os congêneres que apresentaram maiores valores neste estudo estão os PCBs 52, 44, 170, 87, 101, 60 e 18 com as concentrações crescentes nessa ordem (Fig. 10). Desses compostos, podem ser identificados diferentes graus de cloração, mas com predominância dos com maior peso molecular, os tetraclobifenilos, seguidos dos pentaclobifenilos (Fig. 11). A acumulação seletiva de congêneres com maior grau de cloração (penta e hexa) foi observada por diversos autores em outros sistemas costeiros. Segundo CAREY (1999), os compostos com alto peso molecular possuem alta persistência e tendem a se degradar mais lentamente, acumulando-se principalmente em sedimentos e organismos, enquanto os com baixo peso molecular são mais voláteis e tendem a ser encontrados principalmente na interface meio aquático para a atmosfera.

TANIGUCHI (2001) observou que o PCB 52 (2,2',5,5' tetraclobifenilo), congêneres que apresentou a maior concentração neste estudo ( $85,87 \text{ ng.g}^{-1}$ ), ou

41,7% do total de congêneres, foi também encontrado em mexilhões de toda a costa do Brasil por levantamentos realizados pelo Instituto Mussel Watch. Esse resultado pode ser explicado pela alta solubilidade deste congênere em relação aos demais PCBs na água do mar, e consequente acumulação por esses organismos através de seus hábitos alimentares. Nenhum dos congêneres considerados extremamente tóxicos por PENTEADO & VAZ (2001) (77, 126 e 169) apresentaram concentrações elevadas. Dos congêneres coplanares, que possuem alta toxicidade, somente o PCB 15 apresentou um concentração mais representativa, de  $4,56 \text{ ng.g}^{-1}$  (peso úmido). Os PCBs 44 e 101 também estão entre os congêneres encontrados em maior concentração em mexilhões de Arraial do Cabo, enquanto que o PCB 101 esteve presente em amostras de mexilhões da Baía de Guanabara e Macaé (TANIGUCHI, 2001). MONTONE (1995) também encontrou predominância dos PCBs 44, 52, 101 e 153 em algas, líquens e musgos da região Antártica.

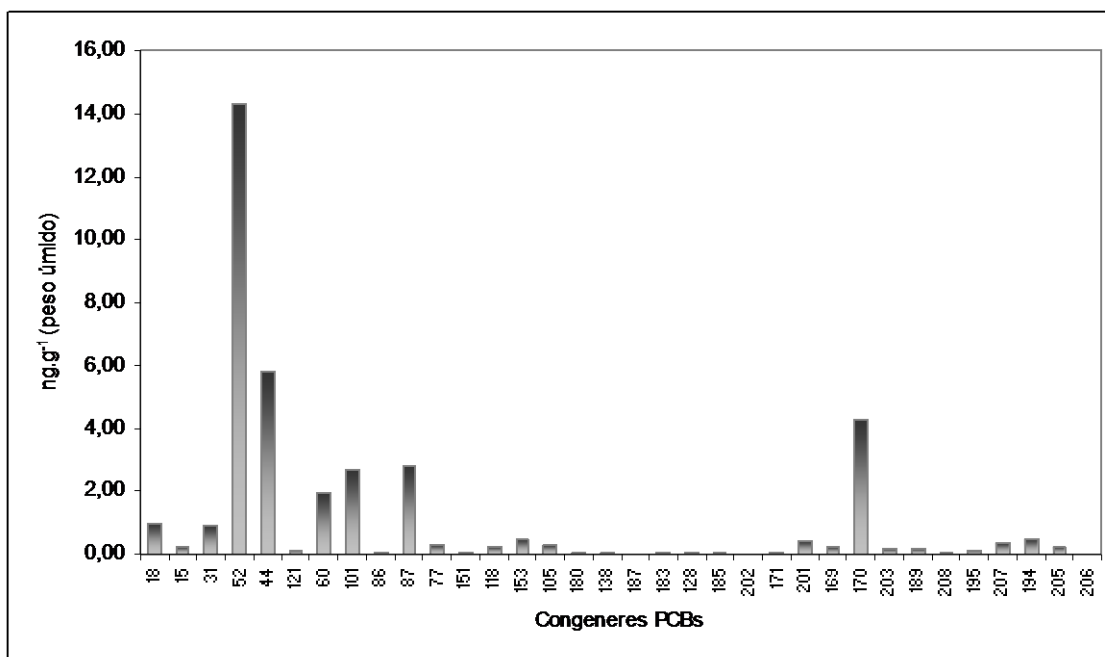


FIGURA 10 - Comparação da média dos congêneres de PCBs

A presença desses congêneres mais leves (44 e 52), e alguns mais pesados, como 101 e 153, indica a contribuição das misturas comerciais Aroclor 1242 e 1254, respectivamente (PENTEADO & VAZ, 2001; MONTONE, 1995). Essas misturas possuem ampla aplicação podendo ter sido a principal contribuição destes congêneres para o estuário em estudo. O PCB 153 pode também ser atribuído ao uso do Aroclor 1260, responsável pela concentração dos congêneres mais pesados

(acima do PCB 101) (MACHADO, 2003), mas que não apresentaram concentrações elevadas nestas amostras.

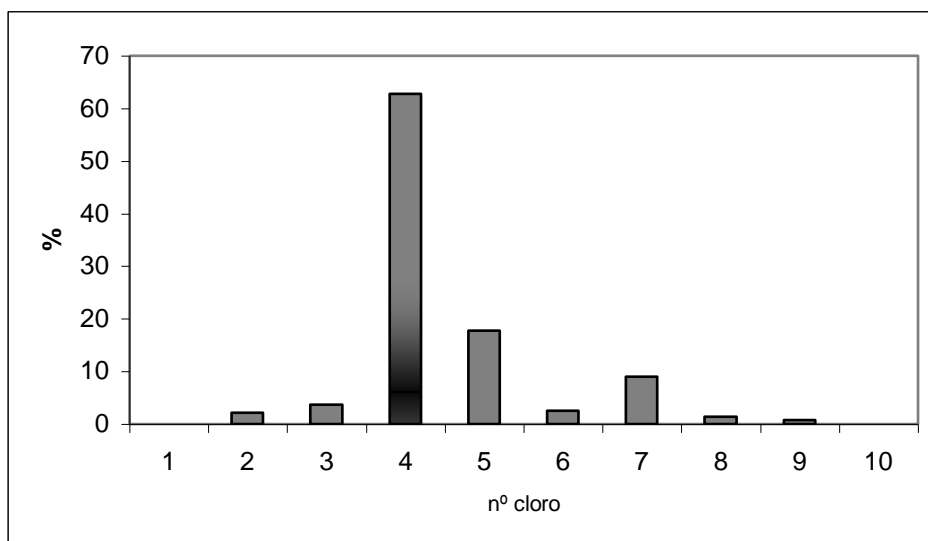


FIGURA 11 - Porcentagem do grau de cloração no somatório dos PCBs

A variação no conteúdo de lipídeos de um organismo influencia substancialmente a carga dos contaminantes, portanto, na Tabela 4 encontram-se representadas as concentrações dos PCBs calculadas de acordo com a porcentagem lipídica de cada amostra. Segundo YOGUI (2002) essa é a melhor forma de comparar a contaminação entre diferentes espécies e organismos. O resultado apresentado em peso úmido deve estar subestimado com relação à concentração em peso lipídico, pois são nos tecidos ricos em gordura que esses contaminantes tendem a se acumular, devido a sua alta lipofilicidade. A mesma subestimativa tende a ocorrer em relação ao peso seco, pois os contaminantes podem estar diluídos na água contida em cada organismo.

TABELA 4 - Concentração de PCBs em ostras do CEP (ng.g<sup>-1</sup> peso lipídico)

PCB	Gererês	Anhaia	Itiberê	Ilha da Cotinga	Ilha dos Papagaios	Ilha Rasa	Itaqui
% lipídio	2,57	2,38	1,50	1,90	2,14	0,86	1,61
Σ	315,44	349,50	5160,26	3848,50	1205,66	514,14	204,79

Segundo a UNEP (2003), na América do Sul o Instituto Mussel Watch considerou como linha de base de concentração de PCBs locais pouco contaminados aqueles que possuem concentrações em ostras entre 200 e 700 ng.g<sup>-1</sup> de lipídios, moderadamente contaminados com concentrações entre 1.000 e 3.000 ng.g<sup>-1</sup> de lipídios e contaminados aqueles que possuem concentrações acima de

4,000 ng.g<sup>-1</sup> de lipídios. As ostras deste estuário podem ser classificadas como pouco contaminadas na maioria dos pontos, moderadamente contaminadas na Ilha dos Papagaios e como contaminadas de fato nos pontos Itiberê e Ilha da Cotinga.

Para interpretar os resultados obtidos, também é possível compará-los com o limite para consumo humano proposto pela Agência Ambiental Americana, 14 ng.g<sup>-1</sup> (peso úmido) (USEPA, 1997) (Tabela 5). Segundo a CETESB (2001), esse critério permite o consumo de até doze refeições ao mês (227 gramas cada refeição), considerando efeitos não-cancerígenos, ou até três refeições ao mês, considerando efeitos cancerígenos. São cálculos realizados a partir de um peso corporal de 70kg com consumo diário de 6,5g, portanto, deve-se considerar que, para populações mais sensíveis como crianças e gestantes, os critérios devem ser mais restritivos. Como não existem informações abrangentes sobre as condições e quantidade de consumo de ostras na região, o critério da USEPA, servirá apenas como base para uma análise preliminar da possível existência de risco à saúde humana. Segundo esse critério, três pontos da Baía de Paranaguá apresentaram concentrações acima do limite, e, portanto, ostras impróprias para consumo humano, são eles, Itiberê, Ilha da Cotinga e Ilha dos Papagaios. Nos demais pontos, esse poluente apresentou-se em concentrações abaixo do limite crítico.

NOAA (1998) definiu níveis altos de concentração de alguns compostos químicos em organismos a partir valores estabelecidos através de análises estatísticas de amostras retiradas em toda a costa norte-americana pelo Programa Mussel Watch, durante os anos 90 (Tabela 5). Estes níveis não se baseiam em efeitos tóxicos dos compostos químicos nos organismos, e sim na comparação com valores encontrados em outras regiões. Para o caso dos PCBs, um local classificado por este critério como de alta contaminação deve possuir concentração maior que 430 ng.g<sup>-1</sup> de peso seco. Portanto, apesar da estimativa gerada das concentrações expressas em peso seco para simples comparação ser grosseira e dever ser analisada com cautela, posto que generaliza a quantidade de água contida na carne da ostra em uma porcentagem média, os pontos Itiberê (515,36 ng.g<sup>-1</sup>) e Cotinga (487,28 ng.g<sup>-1</sup>) são classificados como de alta concentração pela NOAA (1998). Os demais pontos apresentam concentrações bem abaixo do limite estabelecido pelo critério.

TABELA 5 - Limites críticos estabelecidos pelos órgãos internacionais

Organoclorados	USEPA <sup>a</sup>	NOAA <sup>b</sup>
PCBs totais	14	430
DDE	320	
DDD	450	
DDT	320	
DDTs		140
α-HCH	17	
β-HCH	60	
δ-HCH	60	
γ-HCH	83	
α-clordano	83	
γ-clordano	83	
heptacloror	24	
heptacloror		
epóxido	12	
CHLs		34
Aldrin	6,3	
Dieldrin	6,7	
Aldrin+Dieldrin		9,1
Endrin	3200	
Endosulfan	6,5.10 <sup>5</sup>	

<sup>a</sup> US Environmental Protection Agency (ng.g<sup>-1</sup> peso úmido)<sup>b</sup> National Oceanic and Atmospheric Administration (ng.g<sup>-1</sup> peso seco)

Na Tabela 6 pode-se comparar os resultados encontrados neste estuário com estudos realizados em diferentes ecossistemas. As concentrações encontradas por MONIRITH *et al.* (2003) para as outras regiões do mundo ali representadas representam uma média de vários ecossistemas de cada país, assim como TANABE *et al.* (2000) que detalha em seu trabalho os ecossistemas estudados, dos quais estabeleceu um valor médio. Em 1992, LAURENSTEIN (1995) realizou um levantamento dos resultados obtidos pelo programa Mussel Watch e apresenta-os em peso úmido, o que facilita a comparação. Estes resultados representados separadamente na Tabela 7, permitem verificar que, no geral, os valores encontrados para estes ambientes da costa norte-americana são superiores aos encontrados para a Baía de Paranaguá.

Observa-se que o Japão e a Rússia apresentaram valores médios de contaminação em seus ecossistemas muito superiores aos encontrados no CEP. Resultado esperado, pois se trata de países com crescimento industrial superior e anterior à preocupação quanto às questões ambientais e aos efeitos negativos dos efluentes e produtos das atividades sobre os compartimentos naturais.



A concentração média encontrada para o Complexo Estuarino de Paranaguá é próxima à encontrada para o Estuário de Santos (CETESB, 2001). Os pontos que aqui apresentaram elevadas concentrações aumentaram o valor da média, tornando-a comparável com um estuário altamente industrializado como Santos. Porém, analisando os resultados individualmente, verifica-se que as concentrações encontradas neste sistema estuarino são inferiores. A Lagoa dos Patos apresentou concentração média inferior à Baía de Paranaguá, porém, as áreas menos contaminadas do CEP apresentaram contaminação menor quando comparadas àquele estuário.

TABELA 6 - PCBs em bivalves (mexilhões e ostras) de outras regiões. (ng.g<sup>-1</sup> peso úmido)

Região	ano	Intervalo	Média	Referência
<b>Brasil</b>				
Macaé-RJ	1997	-	12,9*	Taniguchi, 2001
Arraial do Cabo - RJ	1996	47,7-141,7*	83,6*	Taniguchi, 2001
Rio-Angra	1997	22,7-23,5*	23,1*	Taniguchi, 2001
Baía de Guanabara	1992	-	210*	IMW, 1995 <sup>1</sup>
Lagoa dos Patos	1999	7,72-12,35	10,03	Hermanns, 2004
Estuário de Santos	1999	14,9-28-7	23,13	CETESB, 2001
Canal de Santos	1999	5,44-47,64	23,82	CETESB, 2001
Ponta da Barra/Baía de Santos	1999	22,58-55,44	42,01	CETESB, 2001
São Vicente pto 21	1999	13,02-15,38	14,2	CETESB, 2001
Complexo Estuarino de Paranaguá	2006	3,30-77,30	28,61	Presente estudo
<b>Outros países</b>				
Baía de Cambrige/Artico	1993	-	3,2	Muir et al (1999)
Hong-Kong	1998-1999	0,34-7,4	3,87	Monirith et al (2003)
China	1999-2001	0,3-3,1	1,7	Monirith et al (2003)
Índia	1998	0,2-11	5,6	Monirith et al (2003)
Japão	1994	7,4-84	45,7	Monirith et al (2003)
Rússia	1999	56-70	63	Monirith et al (2003)
Estuário Mersey/Inglaterra	1998	32-110	71	OConnor et al (2001)
Tailândia	1994-1997	<0,01-20	10	Tanabe <i>et al.</i> (2000)
Filipinas	1994-1997,	0,69-36	18,3	Tanabe <i>et al.</i> (2000)
Ghana	1996-1997	-	101*	Otchere (2004)

\* ng/g peso seco

<sup>1</sup> referência *apud* Taniguchi (2001)

A concentração média estimada em peso seco para este estuário (190,7 ng.g<sup>-1</sup>)  
<sup>1</sup>) aproxima-se das encontradas em regiões de maior desenvolvimento, como Baía de Guanabara, RJ.

TABELA 7 - Organoclorados em bivalves da costa norte-americana. (ng.g<sup>-1</sup> peso úmido)

Ecossistema	PCBs	DDTs
Chesapeake Bay, Cape Charles, VA	6,9	38
Quinby Inlet, Upshur Bay, VA	11	16
Cape Fear, Battery Island, NC	5,5	9,6
Charleston Harbor, Fort Jonshon, SC	13	25
Savannah River Estuary, GA	8,4	12
Sapelo Sound, Sapelo Island, GA	1,4	5,7
Matanzas River, Crescent Beach, FL	0	0,51
Apalachicola Bay, Cat Point Bar, FL	13	26
Mobile Bay, Cedar Point Reef, AL	100	71
Mississippi Sound, Biloxi Bay, MS	130	31
Mississippi Sound, Pass Christian, MS	35	28
Lake Borgne, Malheureux Point, LA	32	8,3
Breton Sound, Bay Gardene, LA	8	3,9
Calcasieu Lake, St Johns Island, LA	45	12
Sabine Lake, Blue Buck Point, TX	100	16
Galveston Bay, Hanna Reef, TX	59	13
Matagorda Bay, East Matagorda Bay, TX	54	13
Espiritu Santo Bay, South Pass Reef, TX	39	15
San Antonio Bay, Mosquito Point, TX	46	17
Aransas Bay, Long Reef, TX	40	12

Fonte: LAUESTEIN (1995)

## 5.2 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Os resultados obtidos para os pesticidas organoclorados estão na Tabela 8. Assim como para os PCBs, as concentrações abaixo do LQ (0,01 ng.g<sup>-1</sup>) não foram incluídas nos somatórios. Os compostos cujos brancos apresentaram valores maiores que zero foram subtraídos pela concentração encontrada. Para as situações em que o branco foi maior que a concentração verificada na amostra, o composto está representado com um hífen, pois os valores não devem ser considerados.

TABELA 8 - Concentração de pesticidas organoclorados em ostras do CEP ( $\text{ng.g}^{-1}$  peso úmido)

	Gererês	Ilha Rasa	Anhaia	Itiberê	Ilha da Cotinga	Itaqui	Ilha dos Papagaios	Branco	[ ] Média
o,p-DDE	<LQ	0,11	0,15	<LQ	<LQ	0,09	0,22	<LQ	0,14
p,p-DDE	1,07	6,17	3,67	0,45	2,87	2,59	4,12	<LQ	2,99
o,p-DDD	-	-	2,66	-	-	-	1,12	2,34	0,54
p,p-DDD	2,40	0,98	15,03	0,52	0,67	0,45	6,88	<LQ	3,85
p,p-DDT	0,30	0,19	1,88	0,06	<LQ	<LQ	0,57	<LQ	0,60
<b>ΣDDTs</b>	<b>3,77</b>	<b>7,44</b>	<b>23,40</b>	<b>1,03</b>	<b>3,54</b>	<b>3,13</b>	<b>12,90</b>		<b>8,12</b>
α-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,20	<LQ	0,20
β-HCH	<LQ	3,32	1,01	13,27	<LQ	<LQ	9,53	<LQ	6,78
γ-HCH	-	-	-	<LQ	<LQ	-	0,49	0,52	0,10
δ-HCH	<LQ	<LQ	0,33	<LQ	<LQ	0,24	1,03	<LQ	0,53
<b>ΣHCHs</b>	<b>0,00</b>	<b>3,32</b>	<b>1,33</b>	<b>13,27</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,24</b>	<b>11,26</b>		<b>7,62</b>
γ-clordane	-	-	-	<LQ	-	-	-	1,00	0,00
α-clordane	-	-	0,02	<LQ	-	-	-	0,21	0,00
Heptaclor	0,37	0,94	0,07	0,14	0,15	0,39	1,72	<LQ	0,54
Hept. Epóxido	2,52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	1,29
<b>ΣCHLs</b>	<b>2,89</b>	<b>0,94</b>	<b>0,08</b>	<b>0,14</b>	<b>0,15</b>	<b>0,39</b>	<b>1,77</b>		<b>1,83</b>
Aldrin	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,06
Dieldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,44	<LQ	0,44
Endrin	<LQ	<LQ	4,94	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,52
End. Aldeido	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08	<LQ	0,06
End. Cetona	0,08	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	0,07
<b>ΣDRINS</b>	<b>0,14</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>5,09</b>	<b>0,09</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,06</b>	<b>0,51</b>		<b>3,15</b>
endosulfan I	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,06
endosulfan II	0,27	0,05	0,01	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	0,08
End. Sulfato	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02
<b>Σ Endosulfan</b>	<b>0,32</b>	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,01</b>	<b>&lt;LQ</b>		<b>0,16</b>

Dentre os pesticidas, o grupo dos DDTs foram os compostos que apresentaram maior concentração, seguido dos HCHs. Os demais obtiveram concentrações consideravelmente inferiores (Fig. 12).

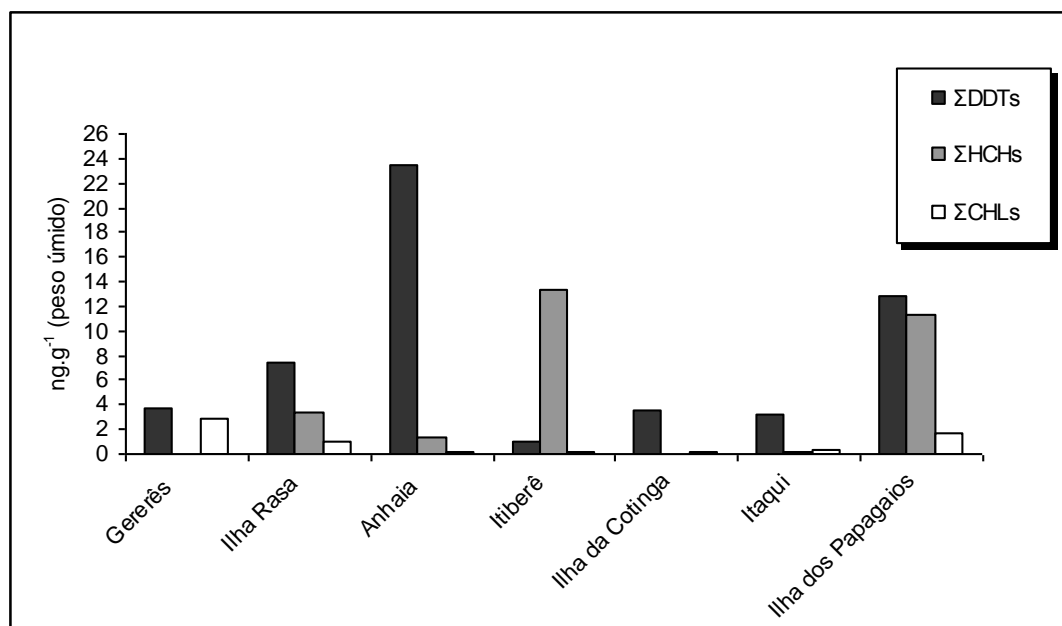


FIGURA 12 – Distribuição de pesticidas organoclorados em ostras do CEP

### 5.2.1 DDT e seus Metabólitos

Os níveis de DDTs (somatório dos metabólitos p,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, p,p'-DDT) variaram entre 23,40 (Anhaia) e 1,03 (Itiberê) ng.g<sup>-1</sup> (peso úmido) (Tabela 8). A média do somatório dos DDTs de todos os pontos é de 7,89 ng.g<sup>-1</sup>. A contaminação não seguiu um gradiente ao longo da Baía de Paranaguá, com maior concentração no eixo L-O, assim como para os PCBs. A maior concentração destes compostos foi verificada nos organismos coletados próximos à Ilha dos Papagaios, situação que pode ser justificada pela corrente de vazante do estuário, que carrega todo material a montante impactando o local. O rio Anhaia sofre forte impacto das atividades antrópicas, urbanas e agrícolas da cidade de Paranaguá, portanto já era esperada contaminação nesta área. Os pontos considerados referências, apresentaram concentrações consideráveis, especialmente a Ilha Rasa, que, apesar de distante dos grandes centros urbanos, localiza-se próxima a locais onde se desenvolvem atividades agrícolas. Segundo CALDEIRA (2004), na Ilha Rasa é possível observar a existência de pequenas lavouras para consumo familiar (principalmente banana e milho). Outra possibilidade a considerar é que o transporte atmosférico tenha contribuído para contaminação das regiões mais afastadas dos centros em desenvolvimento do estuário, como o Itaquí.

Sabe-se que os produtos de degradação do p,p'-DDT, que corresponde ao principal constituinte da mistura aplicada nas plantações como pesticida, são os isômeros p,p'-DDE e p,p'-DDD. Num ambiente que apresenta condições redutoras predomina a formação do metabólito p,p'-DDD e em condições oxidantes o produto formado preferencialmente é o p,p'-DDE (YOGUI, 2002; CIPRO, 2007). Neste estudo, o somatório das concentrações de todos os pontos do estuário revelou maior formação do produto p,p'-DDD (26,92 ng.g<sup>-1</sup>), que indica condições redutoras no ambiente, principalmente no Anhaia, onde a concentração deste metabólito foi mais representativa (Fig. 13). Porém, observa-se que o produto p,p'-DDE apresentou também altas concentrações ( $\Sigma=20,96$  ng.g<sup>-1</sup>), tornando difícil concluir sobre as condições ambientais em que o precursor é degradado.

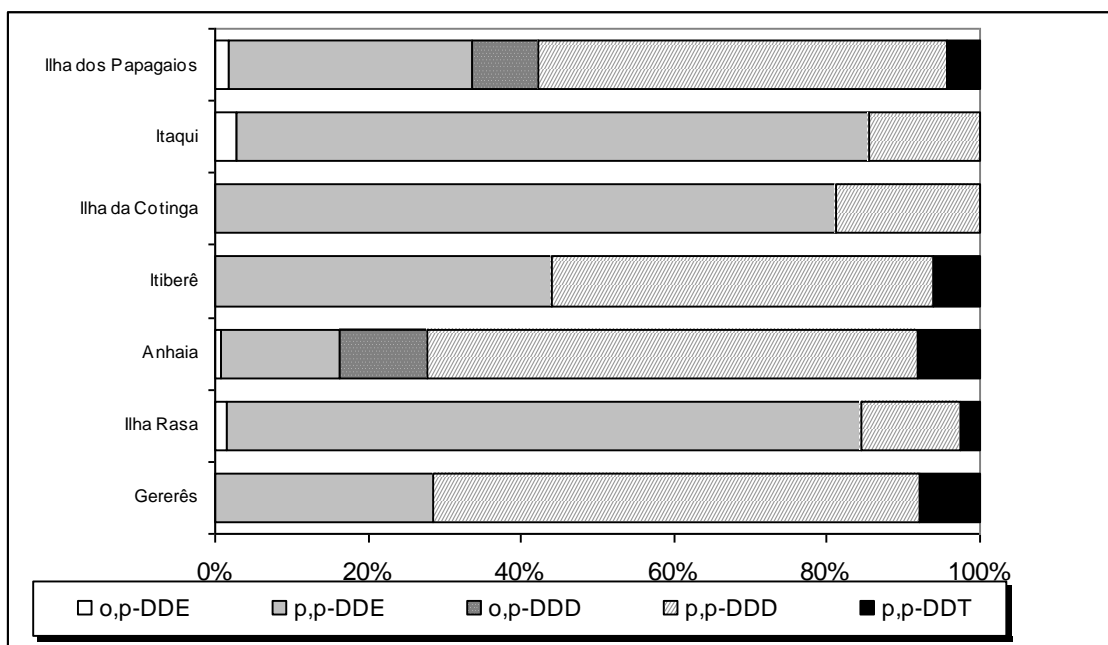


FIGURA 13 – Proporção entre os metabólitos dos DDTs

No geral, o p,p'-DDE é um componente predominante em todos os organismos monitorados em escala global (UNEP, 2003), porém CIPRO (2007) observou, com estudos em aves e krills, que o metabólito predominante pode variar entre diferentes organismos de um mesmo ambiente, em função da velocidade de metabolização que cada um possui. WADE *et al.* (1998) identificou predominância maior do isômero pp'-DDE nos bivalves coletados em estuários americanos durante o programa Mussel Watch, porém, assim como ocorreu neste estudo, TANIGUCHI (2001) encontrou a predominância do pp'-DDD em peixes, apesar de o pp'-DDE ser

a via preferencial de degradação do pp'-DDT, justificada pela maior tendência de acumulação deste metabólito em organismos marinhos.

Os altos valores encontrados na razão DDE/DDT indicam o uso pretérito dessas substâncias no Complexo Estuarino de Paranaguá. Nas estações Gererês, Anhaia e Ilha dos Papagaios, porém, a baixa relação pode ser explicada pela degradação preferencial para o metabólito p,p'-DDD, e não devido uso recente do pesticida, que apresenta baixas concentrações deste composto em sua formulação comercial. O alto valor desta razão pode ainda ser explicado pela influência do transporte atmosférico, mais eficiente no transporte de p,p'-DDE se comparado com o p,p'-DDT (IWATA *et al.*, 1993).

A origem preferencial de contaminação, agrícola ou industrial, pode ser determinada pela razão DDTs/PCBs. Neste estudo, a razão DDTs/PCBs foi baixa para todas as áreas amostradas, indicando uma maior contaminação por atividades industriais. Porém, como o estuário não possui características de desenvolvimento industrial elevado, essa baixa razão pode ser também decorrente em grande parte das características físico-químicas dos PCBs. É importante considerar que o transporte atmosférico de PCBs é mais ativo que para os DDTs, assim como, a degradação desses compostos é mais lenta. Somente nos pontos Anhaia e Ilha Rasa a razão apresentou maior valor, enquanto no Itaquí as proporções foram próximas, tornando mais evidente para estas regiões a contaminação por fontes agrícolas (Fig. 14). Pode-se perceber a existência de dois eixos diferenciados quanto à contaminação dentro do estuário, o eixo leste-oeste, com maior impacto da contaminação por PCBs e o eixo norte-sul, com presença maior dos pesticidas DDTs. Isso deve estar relacionado com o tipo de desenvolvimento de cada eixo, enquanto um possui um sistema portuário bem desenvolvido e uma cidade em crescimento, o outro se caracteriza pela presença de pequenas comunidades com atividades de subsistência e um histórico de atividades agrícolas.

DDTs são os pesticidas organoclorados dominantes em amostras analisadas pelo Programa Mussel Watch da América do Sul. Neste levantamento, altas concentrações foram identificadas em Recife e Baía de Santos, no Brasil, assim como no Rio da Prata, na Argentina (UNEP, 2003).

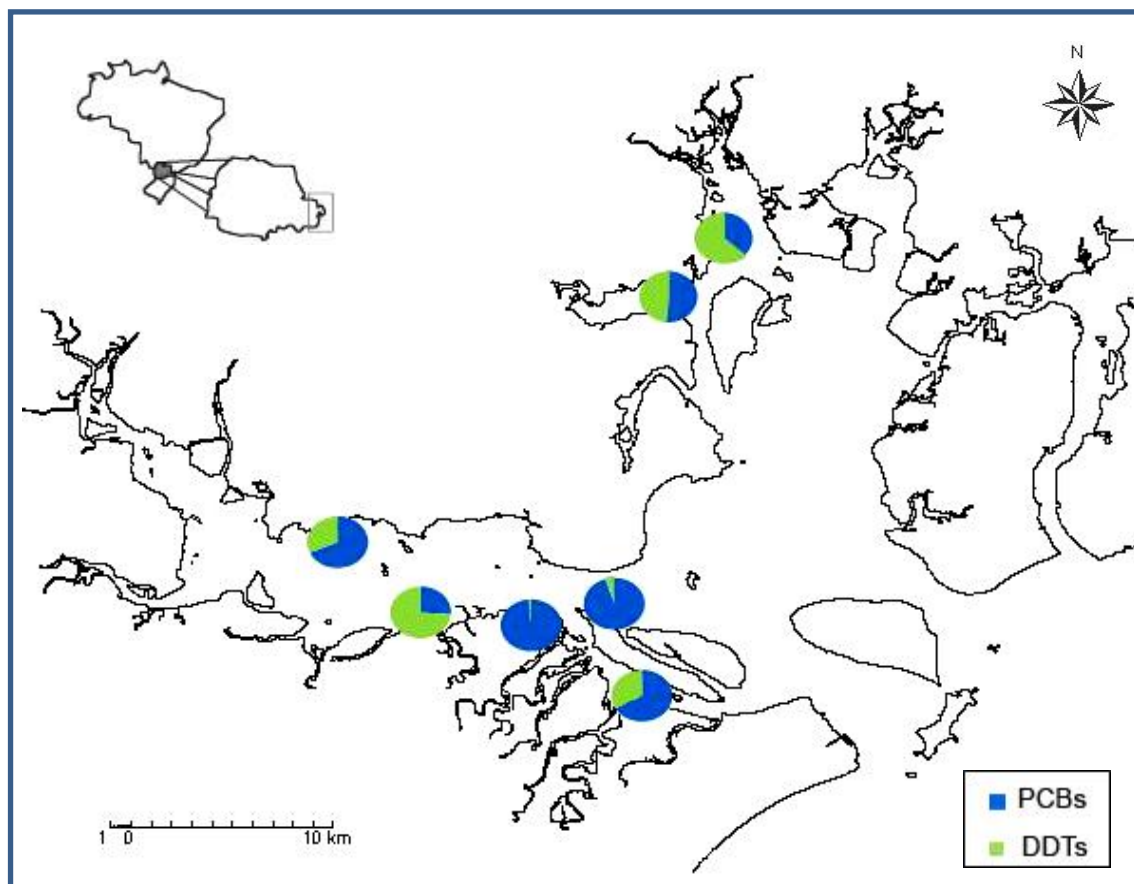


FIGURA 14 – Razão PCBs/DDTs em todos os pontos amostrados

Na Tabela 9 estão dispostos os resultados encontrados em levantamentos realizados em outros ecossistemas brasileiros. Apesar de os resultados deste estudo serem expressos em peso úmido enquanto em outros a concentração encontra-se em peso seco, a estimativa, mesmo que grosseira, nos permite realizar uma cautelosa comparação com outros ecossistemas. Permite-se concluir que as amostras do CEP apresentaram concentrações superiores às encontradas em bivalves de outras regiões do Brasil, como Lagoa dos Patos (HERMANNNS, 2004), Rio de Janeiro (TANIGUCHI, 2001), Baía de Todos os Santos (TAVARES *et al.*, 1998 *apud* TANIGUCHI, 2001). A contaminação foi inferior, no entanto, às estabelecidas para a maioria dos países asiáticos representados na Tabela 9.

Segundo a estimativa gerada para peso seco, a contaminação média foi superior neste estuário quando comparado com a média estabelecida para toda a costa norte-americana por O'CONNOR (1998). Em contraste, comparando com os resultados apresentados por LAURENSTEIN (1995), representados em peso úmido, referentes a diversos ecossistemas norte-americanos identificados especificamente (Tabela 7), a contaminação média encontrada nos ecossistemas norte-americanos é

superior à encontrada para a Baía de Paranaguá. O que seria esperado, devido ao uso pretérito e de maior escala destes contaminantes nos países mais desenvolvidos.

Apesar de que os valores foram ligeiramente altos, principalmente quando comparadas a outros estuários brasileiros, em nenhum organismo a concentração destes contaminantes ultrapassou os critérios estabelecidos pela USEPA (1997) para consumo humano (320 para DDE e DDT e 450 ng.g<sup>-1</sup> para DDD) (Tabela 5). Segundo o critério estabelecido pela NOAA (1998), somente as ostras coletadas na saída do Rio Anhaia apresentaram concentrações classificadas como de alta contaminação (140 ng.g<sup>-1</sup>).

### 5.2.2 HCHs

Os níveis de HCHs nos pontos coletados variaram de 13,27 ng.g<sup>-1</sup> peso úmido (Itiberê) até abaixo do limite da quantificação (<0,01) (Ilha da Cotinga) (Tabela 8). Somente as ostras coletadas nos pontos Itiberê e Ilha dos Papagaios apresentaram concentrações mais elevadas e os demais pontos apresentaram valores consideravelmente inferiores, sendo os menores encontradas nas ostras coletadas próximas às Ilhas Gererês e Itaquí. Os focos maiores deste contaminante, Rio Itiberê e Ilha dos Papagaios, são os mesmos observados para os PCBs.

O isômero  $\beta$ -HCH teve uma maior contribuição na contaminação de HCHs em ostras da região, seguido dos compostos  $\gamma$ -HCH >  $\delta$ -HCH >  $\alpha$ -HCH (Fig. 15). Altos valores de *beta*, produto de degradação de todos os outros HCHs, foram também encontrados em peixes do Rio Camaquã-RS (HERMANNS, 2004) e em mexilhões de Macaé-RJ (TANIGUCHI, 2001). A predominância deste isômero está relacionada à sua maior persistência no ambiente, difícil solubilização e degradação e alta capacidade de bioacumular em organismos (TANABE *et al.*, 1997; TANIGUCHI, 2001; MACHADO, 2003; HERMANNS, 2004).



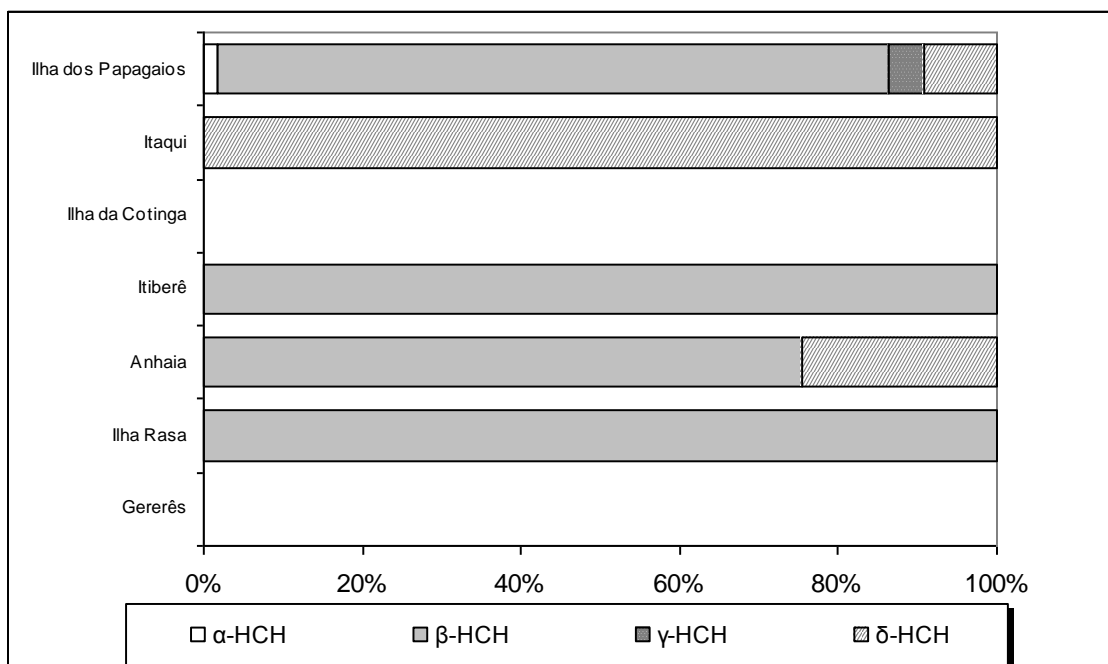


FIGURA 15 – Proporção entre isômeros de HCHs

A contaminação por essa classe de compostos em ostras do Complexo Estuarino de Paranaguá apresentou-se superior às identificadas em mexilhões da Lagoa dos Patos por HERMANN (2004), assim como à encontrada em regiões do Rio de Janeiro por TANIGUCHI (2001), embora esta última comparação deva ser analisada cuidadosamente posto que se trata de dados estimados em peso seco. Ainda segundo essa estimativa pode-se observar que a contaminação neste estuário é inferior à encontrada na Baía de Santos. Em estudo mais recente, a Lage de Santos, ponto considerado controle em levantamento realizado na Baía de Santos, apresentou valor de concentração ( $14,7 \text{ ng.g}^{-1}$  peso úmido) similar ao encontrado no Rio Itiberê (CETESB, 2001). Demais regiões estão representadas na Tabela 9.

As amostras de ostras da região apresentaram valores próximos, porém inferiores, ao determinado crítico para o consumo humano, de  $17 \text{ ng.g}^{-1}$ , pela USEPA (1997). Para este composto, o documento da NOAA (1998) não estabelece critérios.

### 5.2.3 Clordanas (CHLs)

Esses compostos apresentaram baixas concentrações no Complexo Estuarino de Paranaguá, muito próximas aos valores encontrados em mexilhões da Lagoa dos Patos (Tabela 9). Ostras coletadas próximas as Ilhas Gererês foram as

que apresentaram maior contaminação (3,06), seguidas dos organismos coletados na Ilha dos Papagaios (2,63), que novamente encontra-se entre os locais mais impactados (Tabela 8).

Pode-se perceber que há uma maior concentração dos compostos heptacloro e heptacloro epóxido com relação aos clordanos. Porém, da mesma forma que o encontrado em aves da região antártica, observa-se neste estudo uma ligeira predominância do precursor, heptacloro epóxido, ao invés do seu metabólito, que é mais tóxico e resulta da degradação biótica ou abiótica do heptacloro (Fig. 16). Portanto, assim como CIPRO (2007) sugere para o ambiente antártico, esse ambiente pode apresentar lenta velocidade da epoxilação do heptacloro ou então aporte recente desse composto.

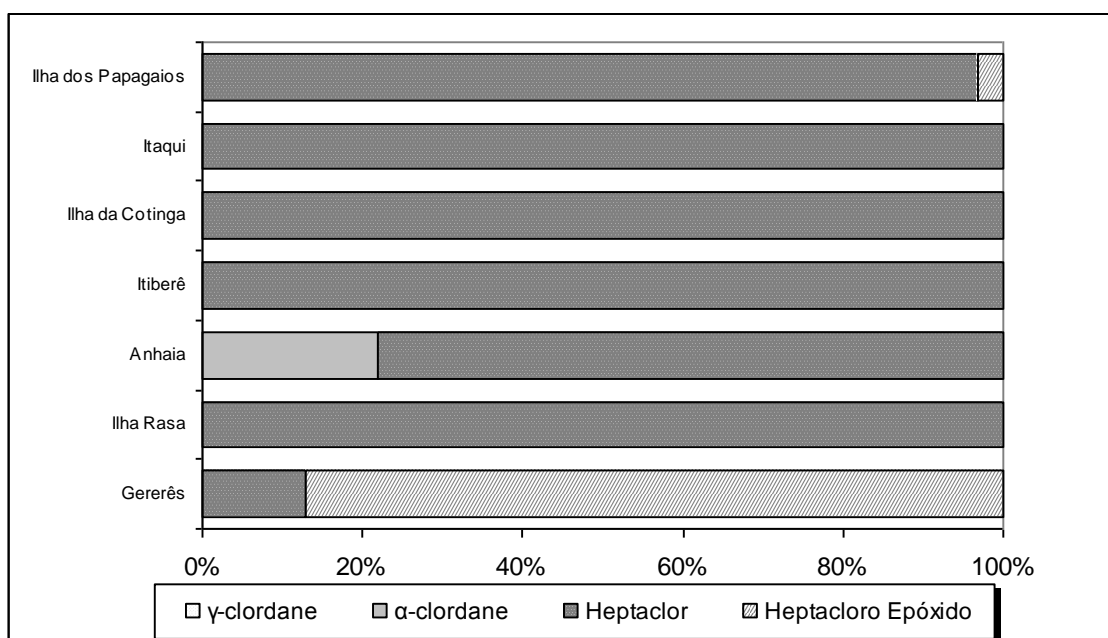


FIGURA 16 – Proporção entre as concentrações de clordanos no CEP.

Em comparação com demais regiões exibidas na Tabela 9, pode-se concluir que as concentrações encontradas nas ostras do CEP são inferiores às identificadas na grande maioria dos países asiáticos. Apesar de serem valores estimados, as concentrações também se apresentaram inferiores a media estabelecida por O'CONNOR (1998) para a costa norte-americana.

Os resultados foram bem inferiores ao limite definido pela USEPA (1997), de 83, 83, 24 e 12 ng.g<sup>-1</sup> para α-clordano, γ-clordano, heptacloro e heptacloro epóxido respectivamente (Tabela 5). Segundo critério da NOAA (1998), nenhum dos pontos deve ser definido como de alta contaminação.

As baixas concentrações podem indicar que não há utilização deste componente na região, e que a via de contaminação destes compostos pode ser o transporte atmosférico.

TABELA 9 - Pesticidas organoclorados em bivalves de outras regiões (ng.g<sup>-1</sup> peso úmido)

Regiões	ano	DDTs		HCH		CHL		Referência
		média	intervalo	média	intervalo	média	intervalo	
Brasil								
Macaé-RJ	1997	1,1*	-	-	-	-	-	Taniguchi, 2001
Arraial do Cabo - RJ	1996	<0,14*	-	17,83*	5,4-38,8*	-	-	Taniguchi, 2001
Rio-Angra	1997	2,25*	1,1-3,4*	2,2*	1,3-3,1*	-	-	Taniguchi, 2001
Lagoa dos Patos	1999	-	0,6-2,0	-	0,4-0,8	-	1,3-3,2	Hermanns, 2004
Baía de Guanabara	1992	24,63*	-	29,5*	-	-	-	IMW (1995) <sup>1</sup>
Baía de Santos	1992	40,7*	-	95,77*	-	-	-	NOAA (1995) <sup>1</sup>
Complexo Estuarino de Paranaguá	2006	7,89	1,03-23,4	4,90	<LQ-13,27	0,91	0,08-2,89	Presente estudo
Outros países								
US	1996	27,9*	-	-	-	7,97*	-	O'Connor (1998)
Ghana	1996-97	73*	-	29*	-	31*	-	Otchere (2004)
BaíaCambrige/Artico	1993	-	-	-	0,7	-	-	Muir <i>et al.</i> (1999)
Hong-Kong	1998-99	120	7,5-1000	0,2	0,02-6,0	2,0	<0,01-4,1	Monirith <i>et al.</i> (2003)
China	1999-01	240	15-640	0,8	0,1-2,0	3,0	0,2-10	Monirith <i>et al.</i> (2003)
Índia	1998	4,2	0,6-15	2	0,2-7,7	0,6	<0,01-3,3	Monirith <i>et al.</i> (2003)
Japão	1994	3,5	0,8-12	0,32	0,2-0,6	6,0	1,7-17	Monirith <i>et al.</i> (2003)
Rússia	1999	12	11,0-14,0	11	0,7-1,1	1,1	0,5-0,6	Monirith <i>et al.</i> (2003)
Vietnam	1997	40	2,4-310	0,06	0,04-0,11	0,33	0,1-1,4	Monirith <i>et al.</i> (2003)
Est.Mersey/Inglaterra	1998	-	0,2-17	-	-	-	-	O'Connor <i>et al.</i> (2001)
Sydney-Austrália	1990-92	199	-	-	-	-	-	Scanes (1996)
Tailândia	1994-97	-	1,3-38	-	<0,01-0,43	-	0,25-5,9	Tanabe <i>et al.</i> (2000)
Filipinas	1994-97	-	0,19-4,2	-	<0,01-0,19	-	0,15-9,5	Tanabe <i>et al.</i> (2000)

\* ng.g<sup>-1</sup> peso seco

<sup>1</sup> referência *apud* Taniguchi (2001)

#### 5.2.4 Aldrin, Dieldrin e Endrin

A concentração da soma desses compostos nas ostras do estuário variou de 0,06 (Itaqui) a 5,09 (Anhaia) (Tabela 8). O Anhaia foi o local que apresentou concentração consideravelmente mais elevada que os demais pontos, representando 87% do total encontrado para a região.

Entre esses compostos, observa-se a predominância do Endrin sob os demais (Figura 17), podendo indicar um aporte deste contaminante nas proximidades da cidade de Paranaguá, local por onde passa o Rio Anhaia.

Apesar dos baixos valores, percebe-se a predominância do Dieldrin, produto de degradação biótica ou abiótica do Aldrin, sob seu precursor, como era de se

esperar para uma região sem aportes recentes conhecidos desta família de compostos.

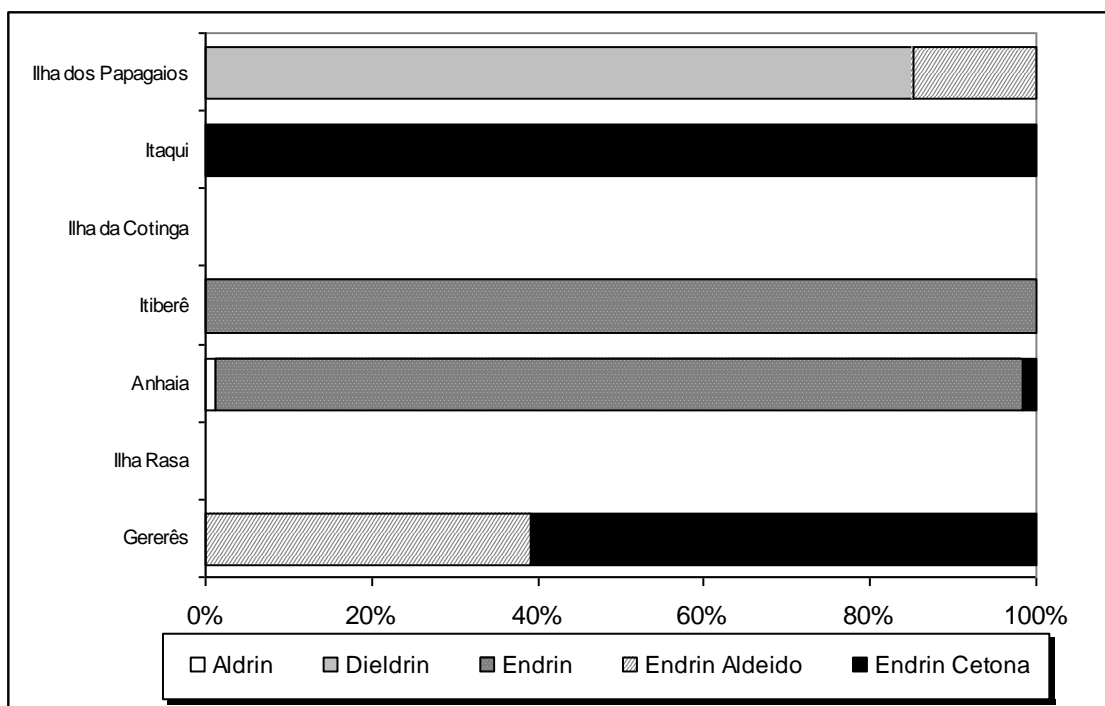


FIGURA 17 – Proporção entre os “drins” nos pontos do CEP

Todas as concentrações encontradas para esta classe de compostos em todos os pontos do estuário estão abaixo do limite estabelecido para consumo humano pela USEPA (1997), assim como a região podem ser classificada como de baixa contaminação segundo critérios da NOAA (1998) (Tabela 5).

### 5.2.5 Endosulfan

Assim como o observado em amostras de mexilhões de Baía de Santos (CETESB, 2001), a Baía de Paranaguá apresenta baixa concentração de endosulfan, que variou de <LQ para  $0,32 \text{ ng.g}^{-1}$  (Gererês) (Tabela 8). Três dos sete pontos analisados apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção, indicando a ausência de contaminação por estes compostos no estuário (Tabela 8). O programa Mussel Watch (WADE *et al.*, 1998) já detectou concentração de até  $89,9 \text{ ng.g}^{-1}$  de Endosulfan em ostras da Baía de Florida. No Brasil, são escassas as informações sobre este contaminantes em organismos marinhos.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 ACUMULAÇÃO EM OSTRAS

Alguns fatores podem afetar a acumulação de POPs em bivalves, e estes devem ser considerados quando se realiza comparações com dados de outros estudos, entre eles, os níveis de lipídeos nos organismos, assim como as condições que afetam esses níveis, como condições reprodutivas e sazonalidade. Segundo a UNEP (2004), espera-se que ao se realizar campanhas de amostragens durante o inverno a influência da temperatura nas atividades biológicas, que podem afetar a concentração de POPs, sejam minimizadas. A idade e o tamanho corporal também são fatores que podem influenciar na concentração deste poluente, pois diferenças na razão de crescimento dos organismos refletem em diferenças potenciais de bioconcentração. Os tamanhos (comprimento x largura) dos bivalves neste estudo amostrados, assim como a porcentagem lipídica em cada ponto estão dispostos no Apêndice 3.

Além disso, quando se realiza comparação com outros estudos também é de grande valia considerar as variáveis ambientais, que podem influenciar na disponibilidade de alimento e com isso na razão de filtração, expondo com maior ou menor intensidade os organismos ao poluente presente no ambiente. Apesar de necessários, poucos estudos revelam em seus resultados as condições do organismo e do ambiente no momento da coleta das amostras.

Não foi observada nenhuma correlação entre a quantidade lipídica dos organismos e a concentração dos contaminantes neste estudo, apesar de vários autores afirmarem esta dependência. OTCHERE (2004) também não identificou essa correlação, porém reconheceu a influência do metabolismo de cada organismo na acumulação dos poluentes, acima da concentração destes nos compartimentos ambientais a que estão expostos. Neste caso, o baixo numero de amostras e, portanto, de resultados, devem ter prejudicado a formação de uma correlação entre os valores identificados de lipídeos e concentração dos organoclorados nas ostras. Além disso, a contaminação deve estar muito mais relacionada à proximidade da fonte dos contaminantes.

## 6.2 NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ

Quanto às condições de contaminação ambiental, vários estudos já foram realizados no Complexo Estuarino de Paranaguá, principalmente no eixo leste-oeste, onde estão localizados os terminais portuários e as áreas com maior desenvolvimento industrial e urbano, visivelmente mais impactadas. O principal foco desses estudos já realizados foi o compartimento sedimentar, devido à necessidade de informações para o monitoramento das atividades de dragagem no local.

A avaliação da contaminação por metais e poluentes orgânicos nos sedimentos superficiais foi realizada para elaboração de laudos do EIA para a expansão das atividades portuárias (MACHADO & SÁ, 2004). Na bacia de evolução e canal de acesso aos portos, que correspondem ao ponto Gererês deste estudo, foi encontrada elevada contaminação de As, Cu, Ni, Hg e PCBs, sendo que as bifenilas atingiram até 3,2 vezes o limite crítico adotado para o nível 2 da Resolução CONAMA 344. Segundo (MACHADO & SÁ, 2004) a contaminação ocorre forma crescente do setor externo para o interno da Baía, com maiores concentrações de metais pesados, óleos e graxas no setor mediano e interno, situação verificada também por SOARES *et al.* (1996), KOLM *et al.* (2002) e SÁ (2003). Todos esses elementos identificados nos sedimentos da Baía tendem a se acumular ao longo da cadeia alimentar, podendo apresentar efeitos tóxicos à biota. Os altos teores de PCBs geram uma preocupação especial devido a sua alta persistência no ambiente, podendo trazer conseqüências por muitos anos ainda.

SÁ (2003) identificou altas concentrações de metais e metalóides em sedimentos da Zona de Máxima Turbidez, próximas as Ilhas Gererês. No presente estudo, este local apresentou concentrações significativas de contaminação nos organismos, principalmente de PCBs, porém inferiores às encontradas nos pontos mais próximos da cidade de Paranaguá, sugerindo que a fonte destes poluentes orgânicos no sistema provém das atividades urbanas e industriais locais.

A dispersão dos contaminantes na Baía de Paranaguá foi determinada em estudo realizado para avaliar o impacto do evento de explosão do navio chileno Vicuña em 2004. Segundo o estudo, os locais mais afetados pela mancha de óleo, que partiu das proximidades do Porto de Paranaguá, foram as Ilhas da Cotinga e Rasa da Cotinga. Esta alta exposição à contaminação ocorre em função das

correntes de maré vazante de estuário, que fluem preferencialmente para esta região, onde deposita os resíduos provenientes da cidade de Paranaguá. Nesta mesma área (Ilha da Cotinga) e em menor escala a Ilha dos Papagaios, foi encontrada por este estudo alta contaminação nos organismos, fortalecendo a hipótese de que os contaminantes devem estar sendo despejados para o ambiente através das atividades urbanas e industriais nas proximidades da cidade de Paranaguá, de onde partem para o estuário definindo um gradiente de contaminação, claramente observado principalmente pela distribuição das bifenilas policloradas,

CESCHIM (2007), cujos pontos avaliados foram os mesmos deste estudo, integrou resultados de toxicidade, química dos sedimentos e biota, classificando o Itiberê como ponto com maior grau de impacto enquanto a Ilha dos Papagaios apresentou-se a menos impactada. A presença de contaminantes acumulados em organismos marinhos, como ostras, pode indicar um histórico de contaminação da região, enquanto a comunidade bêntica e o compartimento sedimentar analisados pela autora podem apresentar rápida recuperação e alta dispersão, respectivamente. Isto explicaria a discrepância encontrada na avaliação em alguns pontos descritos, principalmente Ilha dos Papagaios, nos dois trabalhos. O Itiberê pode representar um ponto com contaminação crônica neste estuário, por apresentar-se com concentrações elevadas de poluentes e características de local impactado em vários estudos anteriores.

Segundo SÁ (2003) na região do Complexo Estuarino de Paranaguá coexistem atividades urbanas, portuárias, industriais (fertilizantes, estocagem de produtos químicos, granéis). Além disso, as dragagens periódicas no seu interior, efetuadas para a manutenção da profundidade exigida para os canais de navegação, tendem a biodisponibilizar os contaminantes historicamente lançados e presentes no sistema. Portanto, alguma atividade, mesmo que não recente alguma atividade atua ou atuou como fonte de organoclorados no estuário analisado. As concentrações encontradas nas ostras não foram excessivamente altas, mas são equivalentes às contaminações de ambientes reconhecidamente com maior desenvolvimento de atividades urbanas, agrícolas e industriais.

### 6.2.1 Estudos em Ostras

O Projeto Recos, do Instituto Milênio, contemplou o Complexo Estuarino de Paranaguá com análises de contaminantes em organismos. As coletas foram realizadas em 2003 e 2004 e abrangeram pontos presumidos poluídos no eixo leste-oeste e outros presumidos controles, no eixo norte-sul. As ostras da região apresentaram altas concentrações de Zn e Hg, sendo que segundo NIENCHESKI *et al.* (2005), o Zn e o Cr estiveram acima do limite crítico nas duas regiões amostradas (poluído e referência), e o Cu esteve presente em concentrações acima do limite em ostras dos pontos poluídos 1, em frente ao Porto de Paranaguá (próximo às Ilhas Gererês), e 4 que corresponde à Ilha dos Papagaios, enquanto Cd apresentou maiores concentrações nos pontos referências, na região da Ilha Rasa e Itaqui. Quanto à contaminação por poluentes orgânicos, os resultados encontrados nas ostras do Complexo Estuarino de Paranaguá foram mais elevados no ponto poluído 1 (17,79 e 18,77 ng.g<sup>-1</sup>) para PCBs e DDTs respectivamente. O Itiberê apresentou concentração significativa de DDTs (10,0), enquanto os demais nomeados poluídos tiveram baixa concentração de PCBs (4,03 e 4,07) e DDTs (1,77). Não foi possível o acesso aos resultados dos pontos referência deste projeto.

ZANETE *et al.* (2006), em seu estudo com biomarcadores, identificou alta atividade da enzima catalase em ostras coletadas próximas à cidade de Paranaguá. A maior atividade desta enzima indica o aumento da proliferação peroxisomal induzida por xenobióticos orgânicos, que podem ser HPAs, PCBs ou pesticidas organoclorados. Isto confirma o fato de que existe algum tipo de contaminação crônica nas ostras do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá.

## 6.3 QUALIDADE DOS RESULTADOS

Quando se realiza estudos voltados para avaliação de contaminação, sejam em ostras ou em qualquer compartimento ambiental, é preciso que se tenha consciência da qualidade dos resultados a serem defendidos. Trata-se de dados que subsidiarão atitudes remediadoras ou não em regiões que por algum motivo demandam conhecimentos e, portanto, as informações geradas devem apresentar maior confiabilidade possível. Este tipo de monitoramento é muito requisitado para estudos e relatórios de impacto de atividades desenvolvidas nas regiões estuarinas.



Dessa maneira, situações de falso positivo ou pior, falso negativo, podem gerar conflitos quanto às ações a serem tomadas, em que o mais prejudicado é o meio ambiente, e por consequência, o homem.

Avaliar todos os pontos que podem provocar falhas na confiabilidade dos resultados exige esforços, porém é de extrema importância para a aplicação e qualidade do trabalho a ser desenvolvido. Sugere-se o exercício de réplicas e contra-provas em trabalhos em que são exigidas respostas diretas aos órgãos ambientais principalmente pois subsidiarão ações, imediatas ou não quanto à remediação e melhoria da qualidade ambiental local. Tratar com seriedade e averiguar a qualidade dos resultados fornecidos por qualquer estudo se torna imperativo para a confiabilidade e aplicação das conclusões fornecidas por este.

#### 6.4 RECOMENDAÇÕES

As concentrações de bifenilas policloradas e pesticidas organoclorados nas ostras do Complexo Estuarino de Paranaguá revelam que existe um gradiente de contaminação, com maior aporte desses poluentes no eixo em que pertence a cidade de Paranaguá, maior pólo urbano da região e único com desenvolvimento industrial, impulsionado pelas atividades portuárias. No entanto, como o setor industrial local não possui um histórico significativo de crescimento comparável a outros estuários brasileiros com atividades mais desenvolvidas, sugere-se que os transportes atmosférico e hídrico, pelos rios e pela chuva, também podem constituir importantes vias de entrada deste poluente na região. Outra possibilidade a considerar seria a existência de uma fonte pontual desconhecida deste contaminante nas proximidades da cidade de Paranaguá. Neste cenário, estas substâncias seriam carregadas pelo Rio Itiberê, tornando este local e os outros dois, a jusante, impactados (Ilha da Cotinga e Ilha dos Papagaios), com concentrações consideravelmente maiores que os demais pontos do sistema.

Verificou-se uma acumulação de PCBs em ostras da espécie *Crassostrea rhizophorae*. Em três dos pontos amostrados foram registrados valores acima do critério para consumo humano adotado pela *US Environmental Agency*, enquanto os pesticidas não ultrapassaram o limite. Para uma avaliação mais abrangente dos efeitos tóxicos e do risco à saúde que este poluente acumulado nos organismos

representa para a população local e o estabelecimento de eventuais restrições, sugere-se um levantamento dos padrões de consumo (frequência, condições e forma) através das características populacionais e costumes dos caiçaras locais, ou seja, informações que subsidiem a avaliação do risco de consumo regional. Além disso, a variação sazonal dos níveis de PCBs e dos demais contaminantes organoclorados também poderia ser considerada, assim como a coleta de um número maior de organismos para melhorar a abrangência e confiabilidade dos dados com amostras mais representativas e de observações mais detalhadas sobre fatores que afetam a concentração de poluentes nos organismos.

Conforme avaliação da NOAA (1998), dois dos locais amostrados podem ser definidos como de alta contaminação por PCBs, enquanto somente um atinge o limite estabelecido para DDTs. Mesmo que não sejam elevadas as concentrações em todos os pontos amostrados, a presença de poluentes orgânicos persistentes na biota já enseja a necessidade de investigação das possíveis fontes hídricas e atmosféricas, além do estabelecimento de um plano contínuo do monitoramento, tendo em vista que se trata de um recurso utilizado como alimento para as populações caiçaras e potenciais produtos de comercialização local.

Diante da capacidade que estes compostos têm de persistir no ambiente, é necessária uma investigação e avaliação das potenciais fontes de contaminantes orgânicos e o estabelecimento de normas para regulamentar e restringir as atividades impactantes. Depois de identificados os principais contribuintes do poluente para o sistema, será possível buscar a recuperação e remediação das áreas identificadas como contaminadas enquanto classificam-se áreas próprias e impróprias para coleta dos organismos destinados ao comércio e ao consumo local.

A partir das informações obtidas, quanto à saúde do ambiente em questão e ao uso do recurso, facilita-se a criação de normas que regulamentem a coleta, o consumo e a comercialização das ostras, com indicação de locais apropriados para cultivo, implantação da obrigatoriedade de sistemas de depuração e de controle da atividade coletora, entre outras alternativas e providências a serem adotadas. Por se tratar de uma região estuarina de exploração portuária, é necessário que se avalie continuamente o tratamento e disposição dos sedimentos contaminados removidos pelas operações de dragagens, que podem atuar como potenciais biodisponibilizadores dos poluentes ambientais.

Sugere-se a implantação de um plano de monitoramento contínuo para toda essa região estuarina, com informações quanto à contaminação nos organismos, para realizar um acompanhamento e controle da poluição ambiental em todas as áreas de ocupação, principalmente por estes serem recursos que representam importante fonte de subsistência para grande parte da população local.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABSHER, T.M. (1989). **Populações naturais de ostras no gênero Crassostrea do litoral do Paraná – desenvolvimento larval, recrutamento e crescimento**. 142p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Oceanografia Biológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

ANGULO, R.J.; 1992. **Geologia da planície costeira do Estado do Paraná**. 334p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2002)a. **Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2002)b. **Toxicological Profile for Aldrin/Dieldrin**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002)c. **Toxicological Profile for Endrin**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005). **Toxicological Profile for Alpha-, Beta-Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane**. Department of Public Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S.

BAIRD, C. (2002). **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: ed. Bookman.

BESSA JR, O. & MULLER A.C. de P. (2000) Indicadores Ambientais Georreferenciados para APA de Guaraqueçaba. **Revista Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social**. v.99, p. 105-119, IPARDES. Curitiba, PR.

BIGARELLA. J. J.; BECKER, R.D.; MATOS, D.J. de; WERNER, A. (1978). **A Serra do Mar e a porção oriental do Estado do Paraná: Um problema de segurança ambiental de nacional**. 249p. Governo de Estado do Paraná. Secretaria do Estado de Planejamento. Curitiba, PR.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. (1997). Secretaria de Vigilância Sanitária. Depto Técnico-Normativo. Divisão de Meio Ambiente e Ecologia Humana. Organização Pan-Americana de Saúde: **Manual de Vigilância da Saúde de Populações expostas a Agrotóxicos**. Brasília, BR.

CALDEIRA, G. A. (2004). **Caracterização dos Parques Ostreícolas das Populações Tradicionais do Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná - Brasil**: Subsídios para o Gerenciamento da Atividade. 151p. Monografia (Curso de graduação em Oceanografia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná, PR.

CAREY, J., COOK, P., GIESY, J., HODSON, P., MUIR, D., OWENS, W., e SOLOMON, K. (1999). **Ecotoxicological Risk Assessment of the Chlorinated Organic Chemicals**. 375 p. SETAC.

CETESB (2001). **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. 148p. PROCOP, Programa de Controle de Poluição. Relatório. Santos, SP.

CESCHIM, L.M.M (2007). **Tríade como ferramenta para avaliação da qualidade do sedimento**. Monografia (Curso de Graduação em Oceanografia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná, PR.

CHAVES, M.G. (2005). **Crescimento e sobrevivência do recombinante *Rodococcus spl* isolado RHA1 (fcb) em turfa comercial e solo contaminado com PCB**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP.

CHU, F-L. E.; SOUDANT, P.; HALE, R.C. (2003). Relationship between PCB accumulation and reproductive output in conditioned oysters *Crassostrea virginica* fed a contaminated algal diet. **Aquatic Toxicology**. v.65, p.293–307.

CIPRO, C.V.Z. (2007). **Ocorrência de compostos organoclorados em *Euphausia superba* e em ovos gorados de pingüins do gênero *Pygoscelis***. Dissertação de Mestrado em Ciências, 148p. Instituto Oceanográfico. USP. São Paulo-SP.

D' AMATO, C.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. (2002). DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão. **Química Nova**. v.25. n. 6 p.995-1002.

DEL GRANDE, M.; OLIVEIRA, M.O.; ROCHA, O. (2003). Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da Baía do Rio Piracicaba/SP – Brasil. **Química Nova**. v.26 n.5. São Paulo – SP.

ERICKSON M.D. (1997). **Analytical Chemistry of PCBs**. 2 ed. Lewis Publishers, Boca Raton, NY. CRC Press.

GODOY, A.M.G. (2000). Reestruturação Produtiva e Polarização do Mercado de Trabalho em Paranaguá – PR. **Revista Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social**. n.99, p.1-3, IPARDES. Curitiba-PR.

GOULART, M. & CALLISTO, M. (2003). Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. **Revista da FAPAM**, ano 2, n 1.

HARRAD, S. (2001). **Persistent Organic Pollutants: Environmental Behaviour and Pathways of Human Exposure**. Boston, MA,US.

HERMANN, L. (2004) **Diagnóstico da Contaminação por Organoclorados na Lagoa dos Patos (RS) e Costa Adjacente**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química, Física e Geológica). Fundação Universidade Rio Grande. Rio Grande-RS.

IBAMA (1985). **DECRETO Nº 90.883**, DE 31 DE JANEIRO DE 1985. Rio de Janeiro, RJ.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2000). **Censo 2000**. <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)> Acesso em 26 de junho de 2007.

IPARDES. (1989). **Zoneamento do litoral paranaense**. Convênio: IPARDES e SEPL. Curitiba, PR.

IPARDES (1990). **Macrozoneamento da APA de Guaraqueçaba**, v.2. Curitiba, PR.

IPARDES. (2001). **Zoneamento da APA de Guaraqueçaba**. 156p. Curitiba-PR.

KOIKE, R. (2007) **Caracterização do Estado de Contaminação por Organoclorados em água e sedimento do Complexo Estuarino de Paranaguá (Paraná – Brasil)**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química, Física e Geológica). Fundação Universidade Rio Grande. Rio Grande, RS.

KOLM, H.E. (2002) (Coord.) **Avaliação dos impactos decorrentes da construção de um píer pela FOSPAR – Fertilizantes Fosfatados do Paraná S.A.** 184 p. Pontal do Paraná: UFPR/CEM/FOSPAR. Relatório Técnico.

KURODA, Y. *em entrevista* (10/12/2004). Investigador do projeto **"Effects of Endocrine Disrupters on the Developing Brain"**, Disponível em: <<http://www.organicconsumers.org>> Acesso em 20 de maio de 2006.

LANA, P.C. (1986). Macrofauna benthica de fundos sublitorais não consolidados da Baía de Paranaguá (Paraná). **Nerítica**, v.1, p.79-89. Pontal do Paraná, PR.

LAURENSTEIN, G.G. (1995). Comparison of Organic Contaminants found in mussels and oysters from current Mussel Watch Project with those from Archived Mollusc Samples of the 1970's. **Marine Pollution Bulletin**. v.30 n 12. 826-833.

LAUTERT, L.F.C. (1999). **Diagnóstico sócio-natural da porção sul do município de Paranaguá – PR**. 121p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP.

LI, Y.F. & MACDONALD, R.W. (2005). Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. **Science of the Total Environment**. v.342 p.87– 106.

LIVINGSTONE, D.R. (1998). The Fate of Organic xenobiotics in aquatic ecosystems: quantitative and qualitative differences in biotransformation by invertebrates and fish. **Comp. Biochemical Physiology**. OXFORD, v.120 p.43-49.

MACHADO, L. M. (2003). **Determinação de Pesticidas Organoclorados e PCBs em Albatroz de Sobrancelha (Thalassarche melanophrys) encontrados na Região de Ilha Comprida, SP, Brasil**. 82 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

MACHADO & SÁ (2004). **A Qualidade dos Sedimentos na área de influência das Atividades do Porto de Paranaguá, PR.**: Elementos traço e Contaminantes orgânicos. In: CEM/UFPR/FUNPAR/TPPF. Pontal do Paraná, PR.

MANTOVANELLI, A. (1999). **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem.** 149 p. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR.

MARQUES JÚNIOR, A.N.; MORAES, R. B. C de; MAURAT, M.C. (2002). **Poluição Marinha.** In: PEREIRA, R.C.; SOARES, G.A. Biologia Marinha. Rio de Janeiro: Interciência. p. 311-334.

MEADOWS, J. C.; ECHOLS, K. R.; HUCKINS, J. N.; BORSUK, F. A.; CARLINE, R. F.; TILLIT, D. E. (1998). **Environmental Science Technology**, v.32, p.184 - 187.

MMA (2000). **Gestão dos Recursos Naturais: subsídios à elaboração da Agenda 21 brasileira.** Orgs: Maria do Carmo de Lima Bezerra e Tania Maria Tonelli Munhoz. Ministério do Meio Ambiente; Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis; Consórcio TC/BR/FUNATURA. Brasília, DF.

MONIRITH, I.; UENO, D.; TAKAHASHI, S.; NAKATA, H; SUDARYANTO, A.; SUBRAMANIAN, A.; KARUPPIAH, S.; ISMAIL, A.; MUCHTAR, M.; ZHENG J.; RICHARDSON, B.J.; PRUDENTE, M.; HUE, N.D.; TANA, T.S.; TKALIN, A.V.; TANABE, S. (2003). Asia-Pacific Mussel Watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of asian countries. **Marine Pollution Bulletin**. v.46 p.281-300.

MONTONE, R.C. (1995) **Determinação de Bifenilos Policlorados (PCBs) no ambiente Antártico Marinho.** 98p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo –SP.

MUIR, D.; BRAUNE, B.; DeMARCH, B.; NORSTROM, R.; WAGEMANN, R.; LOCKHART, L.; HARGRAVE, B.; BRIGHT, D.; ADDISON, R.; PAYNE, J.; REIMER, K. (1999) **Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review.** The Science of the Total Environment. v.230 p.83-144.

NAKATA, H.; TANABE, S.; TATSUKAWA, R.; AMANO, M.; MIYAZAKI, N.; PETROV, E.A. (1995). Persistent organochlorine residues and their accumulation kinetics in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from Lake Baikal, Russia. **Environmental Science of Technology**, v.29, p.2877-2885

NIENCHESKI, L.F; PINHEIRO JR, E.M; WALLNER-KERSANACH, M; BAUMGARTEN, M.G.Z.; MACHADO, E.C.; SILVEIRA, I.M.O.; FLORES MONTES, M & RAMOS, J.F. (2005). **Metais em peixes e organismos filtradores ao longo da costa brasileira (Projeto Recos – Instituto do Milênio).** Anais II Congresso Brasileiro de Oceanografia. Vitória, ES.

NIENCHESKI, L.F. & FILLMANN, G. (2006). **Contaminantes: metais, hidrocarbonetos e organoclorados**. Cap 4. In: LANA, P.C.; BIANCHINI, A.; RIBEIRO, C.; NIENCHESKI, L.F.; SANTOS, C.S.G.; FILLMANN, G. (Orgs). Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: aspectos metodológicos. Museu nacional. Rio de Janeiro, RJ.

NIENCHESKI, L.F. & SANTOS, C.S.G. (2006). **Contaminantes: metais, hidrocarbonetos e organoclorados**. In: LANA, P.C.; BIANCHINI, A.; RIBEIRO, C.; NIENCHESKI, L.F.; SANTOS, C.S.G.; FILLMANN, G. (orgs). Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: aspectos metodológicos. Rio de Janeiro. Museu nacional.

NIIMI, A. J. (1996). Evaluation of PCBs and PCDD/Fs retention by aquatic organisms. **Science of Total Environment**, v. 192, p.123-150.

NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration. (1998). **Chemical Contaminants in Oysters and Mussels**. Org: Tom O'Connor. NOAA's State of the Coast Report. Silver Spring, MD: NOAA

NOEMBERG, M.A. (2001). **Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná – Brasil: um estudo a partir de dados in situ e LANDSAT-TM**. Tese (Doutorado em Geologia) – Setor Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR.

O'CONNOR, T.P. (1998). Mussel Watch Results From 1986 to 1996. **Marine Pollution Bulletin**, v. 37, n.1-2, p.14-19.

O' CONNOR, L., JOHNSON, M.S., COPPLESTONE, D., LEAH, R.T.,(2001). Recent trends in organochlorine residues in mussels (*Mytilus edulis*) from the Mersey Estuary. **Marine Environmental Research**. v.52, p. 397–411.

ODUM, E. P. (1988). **Ecologia**. Ed. Guanabara S.A. p 377-380. Rio de Janeiro-RJ.

OPAS (Organização Pan-americana da Saúde) & OMS (Organização Mundial da Saúde), (1999). **Poluentes Orgânicos Persistentes**. Relatório 41º Conselho Diretor. CD41/12. San Juan, Porto Rico.

OTCHERE, F. A. (2004). Organochlorines (PCBs and pesticides) in the bivalves *Anadara (Senilis) senilis*, *Crassostrea tulipa* and *Perna perna* from the lagoons of Ghana. **Science of the Total Environment**. v. 348 p.102– 114.

PARTHENIADES, E. (1992). **Estuarine Sediment Dynamics and Shoaling Processes. Handbook of Coastal and Ocean Engineering**. Gulf Publishing. Houston. pp. 985-1068.

PENTEADO, J.C.P. & VAZ, J.M. (2001). O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 390-398.



PNUMA (1999). **Diretrizes para a identificação dos PCBs e do material contendo PCBs**. Programa Interorganizacional para a Gestão Racional dos Produtos Químicos (IOMC). UNEP Chemicals. Chatelaine. Geneva, Suíça.

RITTER, L.; SOLOMON, K.R.; FORGET, J. (1995). **An Assessment Report on: DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins and Furans**. The International Programme on Chemical Safety (IPCS). 43p. Canadá.

SÁ F 2003. **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR**. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Setor Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR.

SCANES, P. (1996). “Oyster Watch”: Monitoring Trace Metal and Organochlorine Concentrations in Sydney’s Coastal Waters. **Marine Pollution Bulletin**. v.33. p. 7-12.

SERICANO, J. L., WADE, T. L., JACKSON, T. J., BROOKS, J. M., TIPP, B. W., FARRINGTON, J. W., MEE, L. D., READMAN, J. W., VILLENEUVE, J.-P. and GOLDBERG, E.D. (1995) Trace organic contamination in the Americas: an overview of the U.S. National status and trends and the international 'Mussel Watch' programs. **Marine Pollution Bulletin**. v.31 p.214-225.

SOARES, C.R.; LESSA, G.C.; GOTTARDI NETO, A.; RIESEMBERG, C.E.; SILVA, C.B. (1996). **Caracterização da distribuição dos sedimentos de fundo das baías de Paranaguá e Antonina, Estado do Paraná**. Anais do Congresso Brasileiro de Geologia. Salvador, BA.

SOARES, C. R.; ANGULO, R. J.; LESSA, G. C. (1997). **Roteiro da excursão ao litoral do Estado do Paraná: morfodinâmica de ambientes atuais, evolução da planície durante o quaternário e problemas de erosão costeira**. Anais do Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário (Abequa) e Reunião Sobre o Quaternário da América do Sul. Curitiba, PR.

SUGUIO, K. (1992). **Dicionário de Geologia Marinha**. Ed: T.A. Queiroz. p 59. São Paulo, SP.

TANABE, S.; MADHUSREE, B.; ÖZTÜRK, A. A.; TATSUKAWA, R.; MIYAZAKI, N.; ÖZDAMAR, E.; ARAL, O.; SAMSUN, O.; ÖZTÜRK, B. (1997). Persistent Organochlorine Residues in Harbour Porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n.5, p.338-347.

TANABE, S., PRUDENTE, M.S., KAN-ATIREKLAP, S. E SUBRAMANIAN, A. (2000). Mussel watch: marine pollution monitoring of butyltins and organochlorines in coastal waters of Thailand, Philippines and India. **Ocean & Coastal Management** v. 43, p. 819-839.

TANIGUCHI, S. (2001). **Avaliação da Contaminação por Hidrocarbonetos e Organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do**

**Estado do Rio de Janeiro.** 160p. (Tese de Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

TORDOI, W. F. & VAN SITTEERT, N. J. (1994). Organochlorines. **Toxicology**. v.91, n.1, p. 51-57

TORRES, R. J. (2000). **Uma Análise Preliminar dos Processos de Dragagem do Porto de Rio Grande, RS.** Dissertação. (Mestrado em Oceanografia Química, Física e Geológica). Fundação Universidade Rio Grande. Rio Grande, RS.

UNEP, Chemicals.(2003). **Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances.** Global Report. RBA – PTS. United Nations. Châtelaine, GE. Switzerland.

UNEP, Chemicals. (2004). **Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants.** 1 ed. IOMC - Inter-organization Programme for the Sound Management of Chemicals. Châtelaine, GE. Switzerland.

USEPA (1997). **The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States.** Volume 1: National Sediment Quality Survey. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Science and Technology Washington, DC. EPA 823-R-97-006.

WADE, T.L.; SERICANO, J.L.; GARDINALI, P.R.; WOLFF, G.; CHAMBERS, L. (1998). NOAA “Mussel Watch” project: Current use Organic Compounds in Bivalves. **Marine Pollution Bulletin**, v. 37. n.12, p. 20-26.

WARE, G.W. & WHITACRE, D.M. (2004) **Introducción a los Insecticidas. Extraído de The Pesticide Book**, 6 ed. Ed: MeisterPro Information Resources. Willoughby, Ohio.

WHO (1989). **Environmental Health Criteria: DDT and its derivatives – Environmental Aspects.** (World Health Organization). v.83. Finlandia.

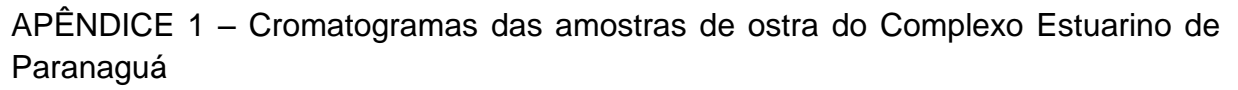
WHO (1991) **Environmental Health Criteria 124 – Lindane.** (World Health Organization). Geneva, Switzerland.

YOGUI, G. T.; (2002). **Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos na costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha do Rei George (Antártica).** Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo-SP.

ZANETE, J.; MONSERRAT, J.M.; BIANCHINI, A. (2006). Biochemical biomarkers in gills of mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae* from the brazilian estuaries. **Comparative Biochemistry and Physiology**. v. 143, p. 187-195.

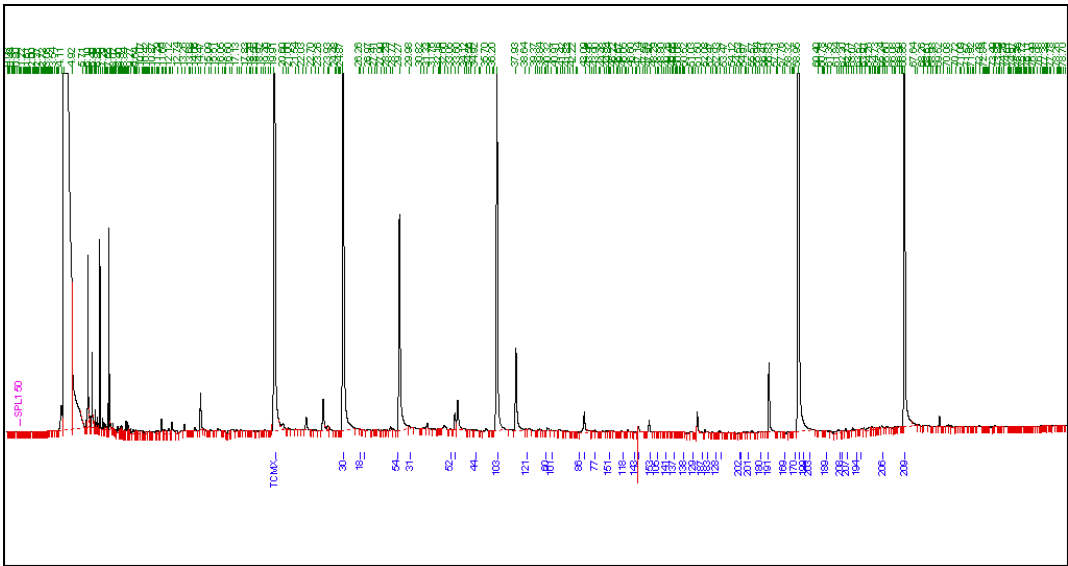
ZARONI, L. P.; ABESSA, D.M.S.; RACHID, B. R. F. & SOUZA, E.C.P.M. (2001). **Diferenças do estado fisiológico de adultos e na viabilidade de embriões do mexilhão *Perna perna* provenientes de duas populações coletadas em Ubatuba, SP.** In: Efeitos de Poluentes em Organismos Marinhos.

## **APÊNDICE 1 - CROMATOGRAMAS**

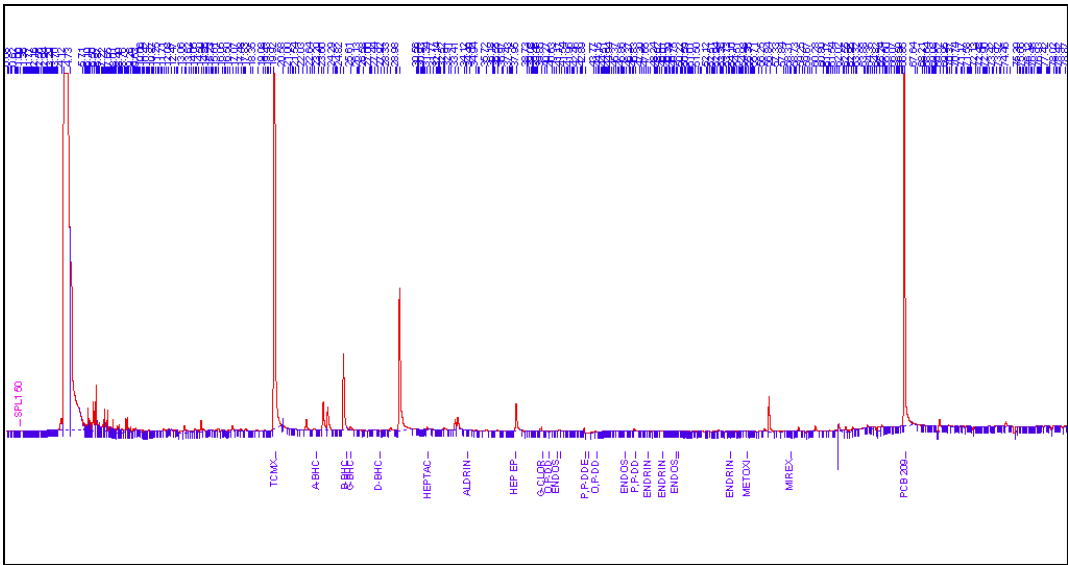


Ilha Rasa

PCBs (F1)

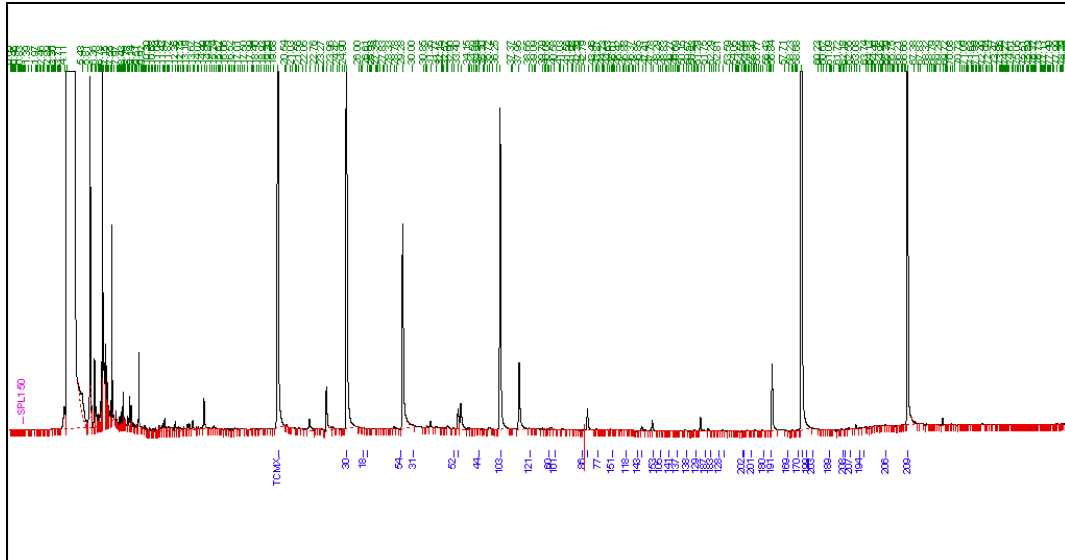


Pesticidas (F2)



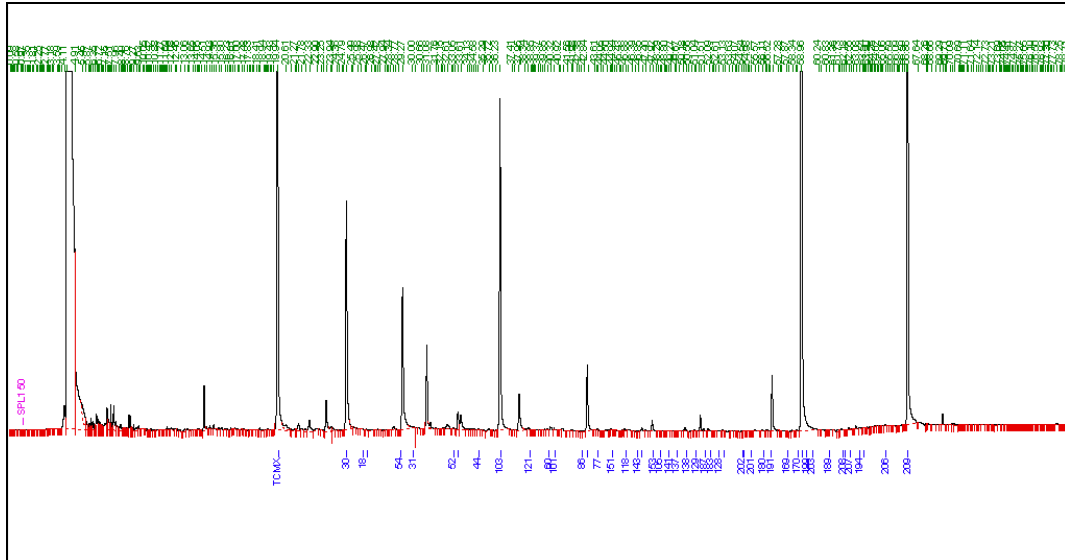
Itaqui

PCBs (F1)

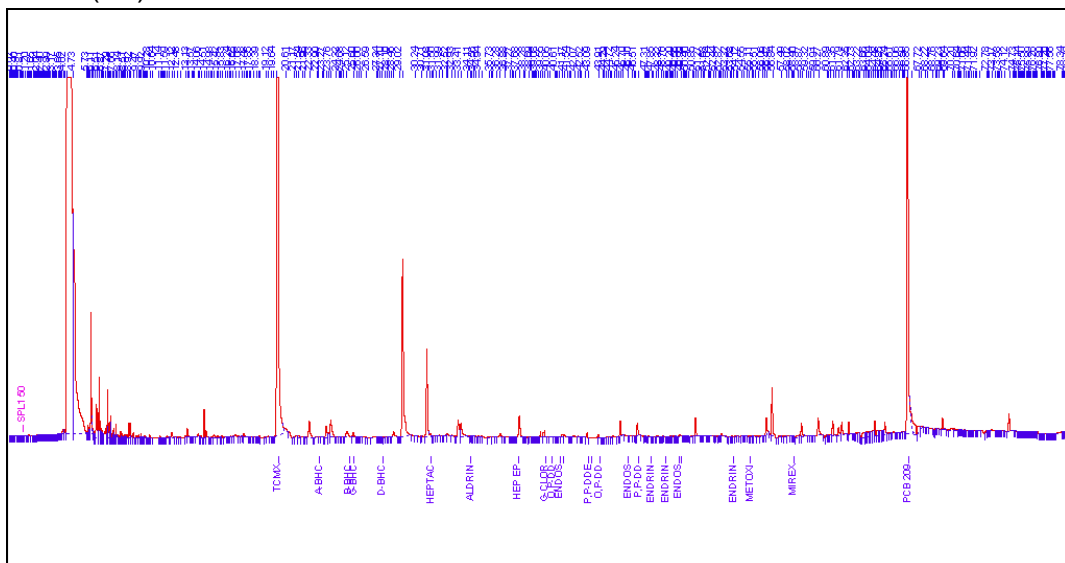


## Ilha dos Papagaios

## PCBs (F1)

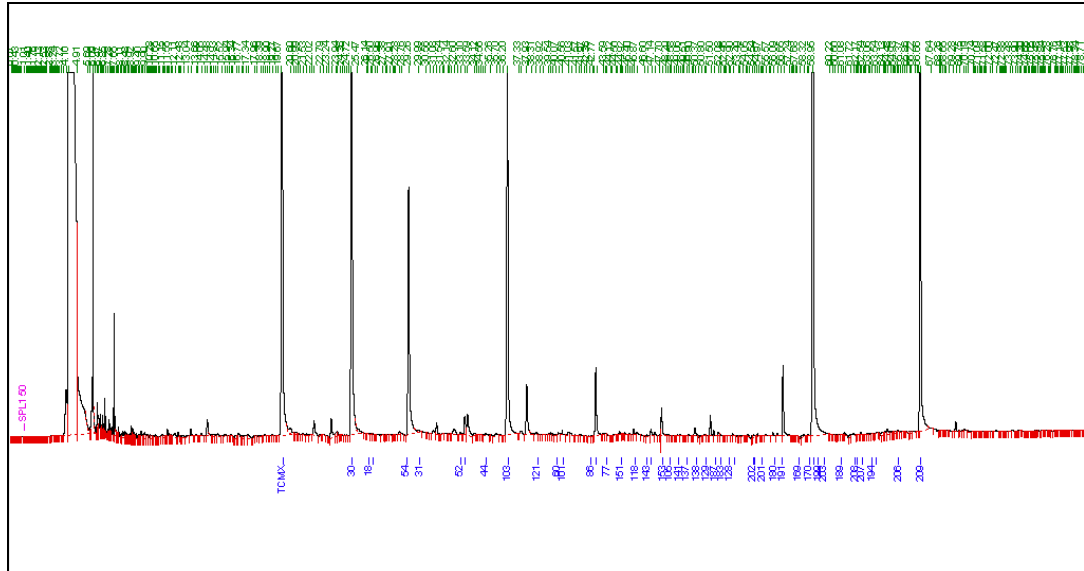


## Pesticidas (F2)

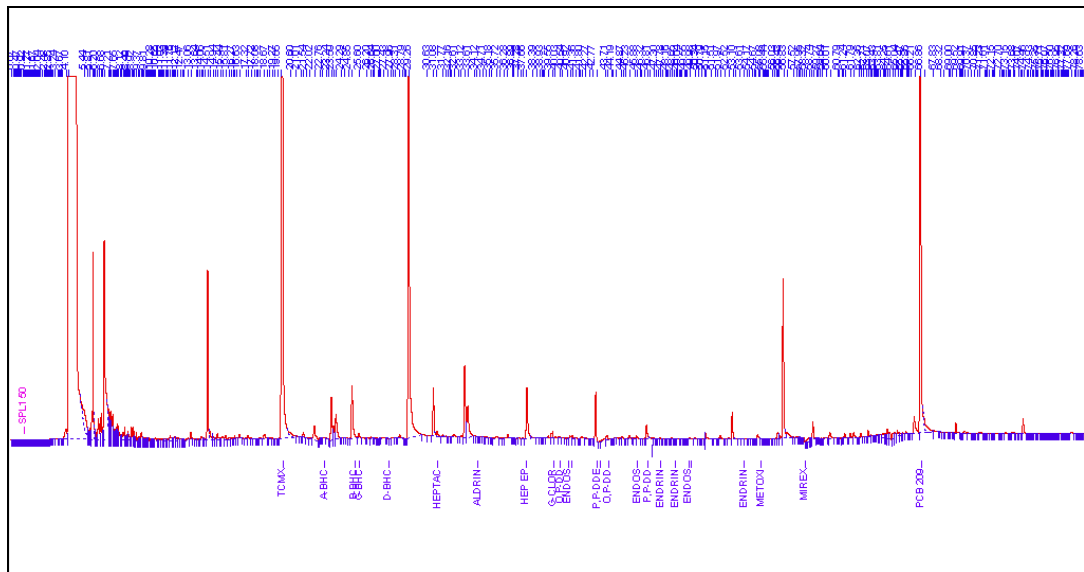


Gererês

PCBs (F1)



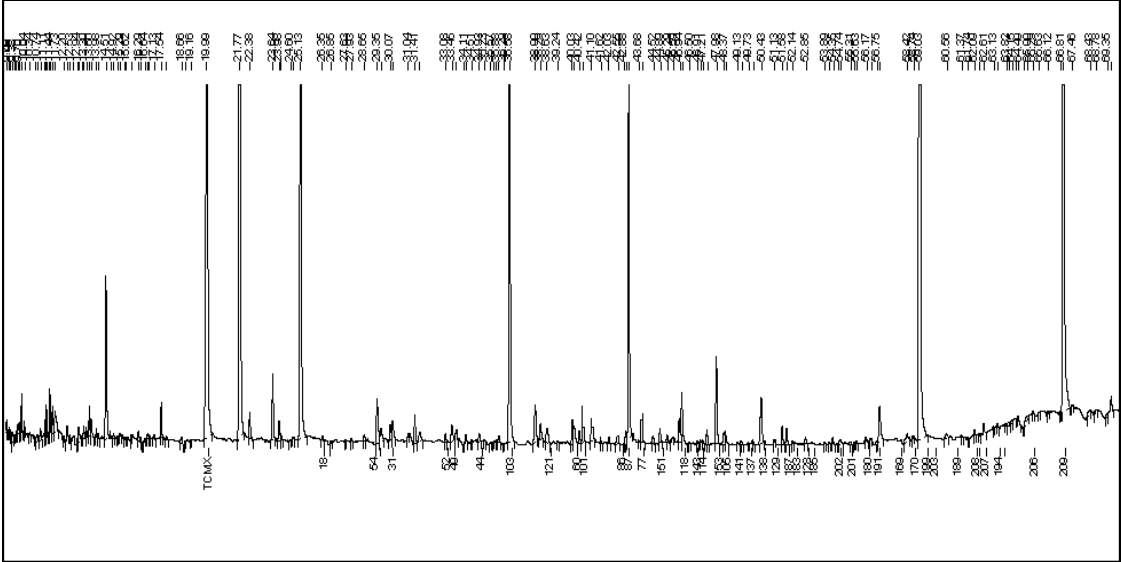
Pesticidas (F2)





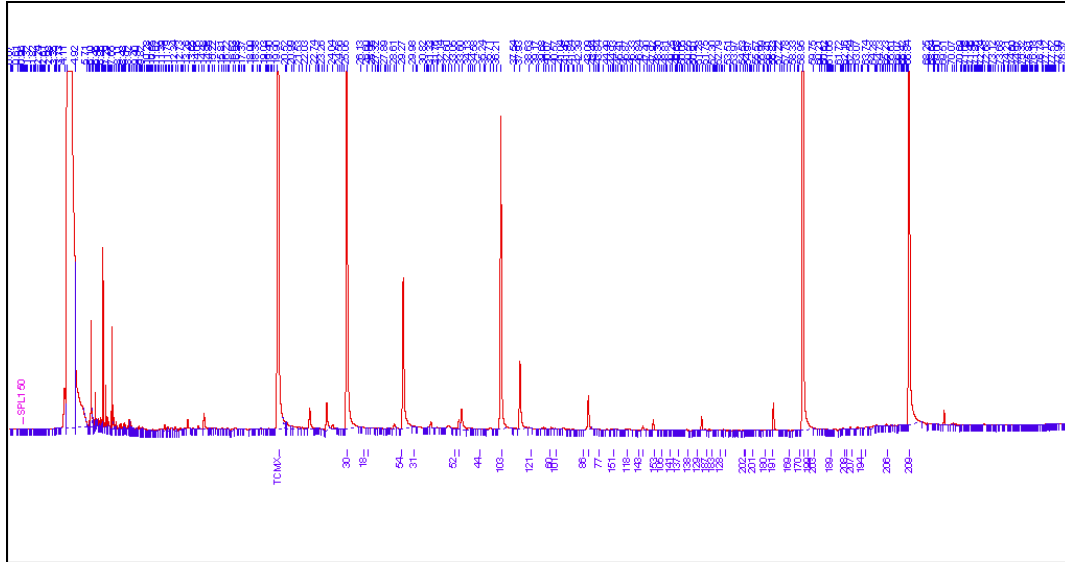
Ainhaia

PCBs (F1)

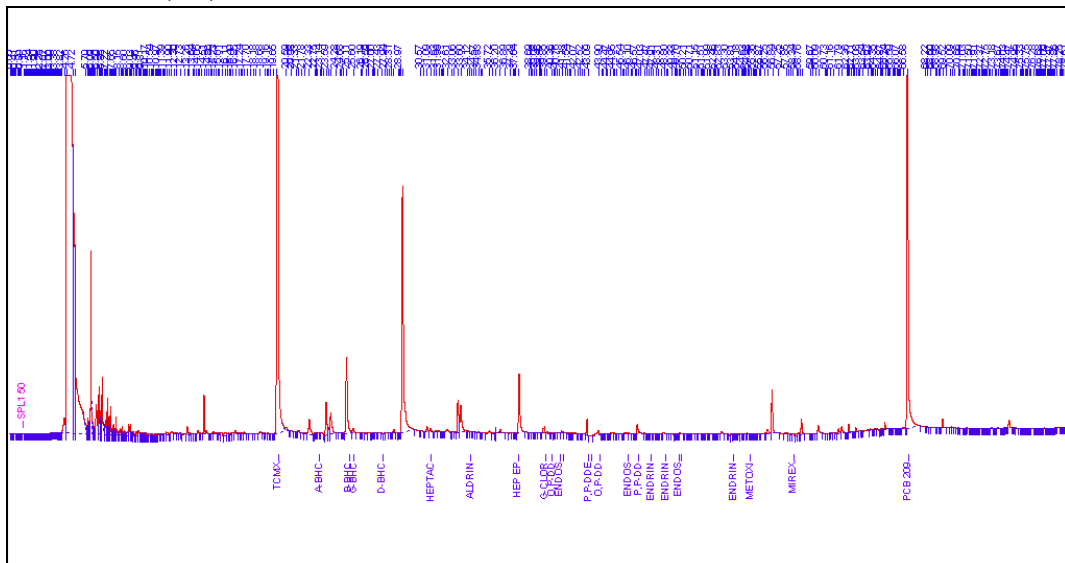


Itiberê

PCBs (F1)



## Pesticidas (F2)



## **APÊNDICE 2 – ESTIMATIVA EM PESO SECO**



APÊNDICE 2 – Estimativa das concentrações de POPs em peso seco.

	peso úmido	peso seco*	[ ] PCBs		[ ] DDTs		[ ] HCHs		ΣCHLs		ΣDRINS		Σ Endosulfan	
	(g)	(g)	peso úmido	peso seco	peso úmido	peso seco	peso úmido	peso seco	peso úmido	peso seco	peso úmido	peso seco	peso úmido	peso seco
Gererês	5,17	0,78	8,11	54,13	3,77	25,17	<LQ	<LQ	2,89	19,28	0,14	0,91	0,32	2,14
Anhaia	5,47	0,82	8,31	55,41	23,40	156,08	1,33	8,90	0,08	0,57	5,09	33,92	0,04	0,24
Itiberê	5,14	0,77	77,30	515,36	1,03	6,88	13,27	88,50	0,14	0,93	0,09	0,59	<LQ	-
Ilha da Cotinga	5,16	0,77	73,09	487,28	3,54	23,60	<LQ	<LQ	0,15	1,00	<LQ		<LQ	-
Ilha dos Papagaios	5,01	0,75	25,75	171,78	12,90	86,06	11,26	75,14	1,77	11,81	0,51	3,41	<LQ	-
Ilha Rasa	4,56	0,68	4,40	29,32	7,44	49,61	3,53	23,55	0,94	6,26	<LQ		0,05	0,31
Itaqui	5,20	0,78	3,30	22,03	3,13	20,90	0,24	1,57	0,39	2,63	0,06	0,38	0,01	0,04
[ ] média			28,61	190,76	7,89	52,61	4,94	32,94	0,91	6,07	1,18	7,84	0,10	0,68

\*Nota: Cálculo efetuado considerando 85% de água na ostra

### **APÊNDICE 3 – DADOS DAS OSTRAS**

## APÊNDICE 3 – Dados das ostras coletadas

Ponto	Nº amostras	Tamanho		% lipídeos
		comprimento	largura	
Ilha Rasa	9	5.0 ± 0.88	3,1 ± 0.71	0,86
Ilha dos Papagaios	13	4.9 ± 0.93	3.0 ± 0.58	2,14
Itaqui	10	5,3 ± 0.71	3,6 ± 0.70	1,61
Ilha da Cotinga	12	5 ± 0.64	3,3 ± 0.33	1,90
Gererês	9	5,8 ± 0.61	4.7 ± 0.5	2,57
Itiberê	12	5,4 ± 0.6	4.3 ± 1.4	1,50
Anhaia	13	4.4 ± 0.8	3.0 ± 1.0	2,38